AUG 2 3 1929

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON
ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BONHÖFFER-Berlin, BORN-Göttingen, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Riga, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, EBERT-Würzburg, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Breslau, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FOERSTER-Dresden, FRANCK-Göttingen, FREUNDLICH-Berlin, FÜRTH-Prag, GERLACH-Tübingen, H. GOLDSCHMIDT-Oslo, V. M. GOLDSCHMIDT-Oslo, GRIMM-Ludwigshafen, HABER-Berlin, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Frankfurt a. M., HANTZSCH-Leipzig, HENRI-Zürich, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HORSTMANN-Heidelberg, HUND-Rostock, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Kiel, KRÜGER-Greifswald, LADENBURG-Berlin, LANDÉ-Tübingen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Berlin, LUTHER-Dresden, MARK-Ludwigshafen, MECKE-Bonn, MEITNER-Berlin, MEYER-Ludwigshafen, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, PANETH-Berlin, POLANYI-Berlin, RIESENFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Hamburg, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Danzig, WEGSCHEIDER-Wien, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen u. anderen Fachgenossen

HERAUSGEGEBEN VON
M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON
M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

142. BAND, 5. HEFT

MIT 21 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1929 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben August 1929
Printed in Germany

Inhalt.

Seite

E. X. Anderson und *J. A. Froemke*, Die Kernbildung bei der Kondensation von Dämpfen in nicht ionisierter staubfreier Luft. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 6. 29) 321

E. Lange und *E. O. Rounsefell*, Bemerkungen zur adiabatischen Calorimetrie. I. Bei Temperaturänderungen in der Grössenordnung von 1°. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 28. 6. 29) 351

Erich Schröer, Untersuchungen über den kritischen Zustand IV. Kritischer Zustand der Äthylätherlösungen. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 6. 29) 365

Bücherschau.

JEROME ALEXANDER, Colloid Chemistry, Theoretical and Applied. Bd. II. Biology and Medicine 391
ARNOLD BERLINER, Lehrbuch der Physik in elementarer Darstellung 392
MICHELE GIUA, Elementi die Chimica Organica con Trattazione Particolare della Chimica di Guerra (Elemente der organischen Chemie mit besonderer Berücksichtigung der Kriegschemie) 392
Prof. Dr. WO. OSTWALD, Gallerten und Gele in allgemein kolloidchemischer, biologischer und technischer Hinsicht 393
E. GILDEMEISTER und FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle. I. Band. Dazu Sonderheft: Tabellen für den Laboratoriumsgebrauch 394
GERHART JANDER und JOSEF ZAKOWSKI, Membranfilter, Cella- und Ultrafeinfilter 394
EMIL HATSCHEK, Die Viskosität der Flüssigkeiten 395
Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. Band I 396
OTTO SACKUR †, Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik 396
KARL JELLINEK, Lehrbuch der physikalischen Chemie. 2. Band 397
F. F. P. BISACRE, Praktische Infinitesimalrechnung 397
T. P. HILDITCH, Catalytic Processes in applied chemistry 398
Chemikerkalender 1929 398

Eingegangene Bücher 399

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Heinrich Goldschmidt und *Ragnar Sommerschild Melbye*, Die Veresterung der Ameisensäure in Methylalkohol. (Eingegangen am 10. 7. 29.)

P. P. Kosakewitsch, Löslichkeitsbeeinflussung und Solvatation in nichtwässerigen Salzlösungen. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 3. 7. 29.)

Karl Jellinek und *August Rudat*, Über die Wasserstoffreduktionsgleichgewichte von Metallchloriden, -bromiden und -jodiden bei höheren Temperaturen und die chemischen Konstanten von Chlor, Brom und Jod. (Mit 3 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 9. 7. 29.)

Karl Jellinek, Über heterogene Gasgleichgewichte mit merklichen Dampfdrucken der Bodenkörper. (Eingegangen am 9. 7. 29.)

H. Sachse, Ein neues Schmelzcalorimeter. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 11. 7. 29.)

A. E. Brodsky und *F. I. Trachtenberg*, Untersuchungen über die Chinhydronelektroden. (Eingegangen am 4. 7. 29.)

J. N. Brönsted, Über Azidität und Ionenpotentiale. (Eingegangen am 1. 6. 29.)

H. Braune und *F. Strassmann*, Über die Löslichkeit von Jod in gasförmiger Kohlensäure. (Mit 7 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 17. 7. 29.)

A. Magnus und *H. Giebenhain*, Kalorimetrische Bestimmungen von Adsorptionswärmen. (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 17. 7. 29.)

H. Goldschmidt und *Edith Overwein*, Reaktionskinetische und kryoskopische Bestimmung von Gleichgewichten in *p*-Toluidinlösung. (Eingegangen am 18. 7. 29.)

H. Goldschmidt, Helmer Haland und *Ragnar Sommerhild Mellage*, Die Veresterung der Ameisensäure in Äthylalkohol. (Eingegangen am 18. 7. 29.)

J. B. Goebel, Über die Berechnung der Verdünnungswärmen von Salzen. (Eingegangen am 5. 7. 29.)

Arne Olander, Studien über Brombernsteinsäure I. Einleitende Untersuchungen. Ionenprodukt des Wassers. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 7. 29.)

Arne Olander, Studien über Brombernsteinsäure II. Zersetzung der Brombernsteinsäure und Acetessigsäure. (Eingegangen am 21. 7. 29.)

Arne Olander, Studien über Brombernsteinsäure III. Einige theoretische Betrachtungen über binokulare Reaktionen in verdünnten Lösungen. (Eingegangen am 27. 7. 29.)

Die Kernbildung bei der Kondensation von Dämpfen in nicht ionisierter staubfreier Luft.

Von

E. X. Anderson und **J. A. Froemke.**

Aus dem Englischen übertragen.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen im April 29.)

Es wird eine kritische Übersicht über die Arbeiten gegeben, welche die Kernbildung bei der Kondensation von Dämpfen behandeln. Ein neuer Apparat für die Bestimmung der für die Kondensation nötigen Expansion in Dampfgemischen wird beschrieben. Die bei Wasserdampf in Luft erforderliche Expansion wurde mit diesem Apparat neu bestimmt und zu 1·2006 gefunden.

Einleitung.

Der bei der adiabatischen Ausdehnung dampfgesättigter Gase auftretende Effekt ist schon früher Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Diese haben ergeben, dass eine Kondensation von Wasserdampf in Luft oder anderen Gasen, die frei von Ionen und Staub sind, solange nicht stattfindet, als die Gase nicht hinreichend mit dem Dampf übersättigt sind; erst wenn dies eingetreten ist, scheidet sich der überschüssige Dampf durch Kondensation aus und das Gas enthält dann nur so viel Dampf, als zur Sättigung erforderlich ist.

Alle Erfahrungen, die von den verschiedenen Forschern auf diesem Gebiet gemacht worden sind, weisen darauf hin, dass man mit zunehmender Expansion vier verschiedene Hauptstadien der Kondensation beobachten wird. Das erste entspricht dem geringsten Grad der Expansion, bei dem gerade noch vereinzelte Tropfen niedergeschlagen werden (wobei negative Ionen als Kerne wirken). Das zweite Stadium ist durch eine deutliche Zunahme der Tröpfchenzahl gekennzeichnet (sowohl positive als negative Ionen sind dabei als Kerne wirksam, wahrscheinlich auch ungeladene Teilchen). Im dritten Stadium wird ein dichter Nebel erzeugt (wobei die Kondensation hauptsächlich an ungeladenen Teilchen stattfindet) und im vierten oder letzten Stadium bildet sich ein unverkennbar dichterer Nebel,

und zwar aus Teilchen, deren Grössenordnung den Lichtwellenlängen nahekommt. Dementsprechend kommt es zu Farberscheinungen[1]).

Unter den bahnbrechenden Arbeiten[2]) auf diesem Gebiet müssen vor allem die von COULIER[3]), AITKIN[4]), KIESSLING[5]), HELMHOLTZ[6]), C. T. R. WILSON[7]) und BARUS[8]) erwähnt werden.

Die ersten Untersuchungen, die wirklich verlässliche quantitative Angaben brachten, sind von C. T. R. WILSON[9]) ausgeführt, und zwar erreichte er dies Ergebnis mit Hilfe eines Apparats, der allgemein unter dem Namen „WILSONsche Nebelkammer" (C. T. R. WILSON Cloud Condensation Apparatus) bekannt ist (vgl. Tafel A). Darin konnte er ein bekanntes Luftvolumen, das mit Wasser in Berührung stand, zu wiederholten Malen expandieren und auf diese Weise den geringsten Wert der Expansion bestimmen, der imstande ist, in staubfreier Luft Kondensation zu bewirken.

Aus seinen Versuchen schloss WILSON, dass ein mit Wasserdampf gesättigtes Luftvolumen von 1·000 auf 1·252 expandiert werden muss, bevor Tröpfchen auftreten, und von 1·000 auf 1·38, bevor ein Nebel erscheint. Der Wert 1·252 ist als Minimalwert im obigen Sinne allgemein angenommen worden und wird gewöhnlich als „Expansion" oder „Tröpfchenpunkt" bezeichnet, der von 1·38 als „Nebelpunkt".

Das zweite Stadium der Kondensation wurde mit Hilfe eines elektrischen Feldes untersucht. WILSON[10]) gibt 1·31 als den Punkt an, bei dem sowohl positive als negative Ionen für die Kernbildung wesentlich sind. Nach späteren Untersuchungen von ANDRÈN[11]) kommen oberhalb 1·288 ungeladene Teilchen für die Kernbildung in gleicher Weise in Betracht und ANDRÈN schliesst auch, dass der von WILSON in der erwähnten Arbeit gefundene Wert von 1·31 den Punkt

---

[1]) Es bleibt offen, ob es noch einen fünften Zustand gibt, bei dem die Farberscheinungen wieder verschwinden. [2]) Eine vollständigere Zusammenstellung der vor 1902 erschienenen Arbeiten findet sich bei H. GERDIEN, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik I, 24 bis 34. 1904. [3]) COULIER, J. Pharm. et Chim. **22**, 165, 254. 1875. [4]) AITKIN, Trans. Royal Soc. Edin. **30**, 337. 1880. [5]) KIESSLING, Hamburger Abhandl. d. Naturwiss. 8. 1884. [6]) HELMHOLTZ, WIED. Ann. Phys. **27**, 509. 1886. [7]) C. T. R. WILSON, Phil. Trans. A **189**, 265 bis 307. 1897. [8]) BARUS, Carnegie Inst. publ. Washington, Reports Nr. 40. 1906. Nr. 62. 1907. Nr. 96. 1908. Einen zusammenfassenden Bericht seiner Arbeiten vor 1905 auf dem Premier Congrès international pour l'Etude de Radiologue et d'Ionization, Lüttich, September 1905. Physikal. Ztschr. **5**, 718 bis 726. 1905. [9]) C. T. R. WILSON, loc. cit. [10]) C. T. R. WILSON, Philos. Mag. **4**, 7. 1904. [11]) ANDRÈN, Ann. Phys. **52**, 1 bis 71. 1917.

bezeichnet, an dem der Anteil der ungeladenen Teilchen an der Kernbildung ebenso gross wird, wie der der Ionen.

WILSON[1]) hat auch als erster den Grad der Expansion bestimmt, bei dem Farberscheinungen merkbar werden, sie sind nach seiner Feststellung auf den Bereich zwischen 1·38 und 1·44 beschränkt. BARUS[2]) bezweifelt allerdings die obere Grenze, da er Farberscheinungen auch oberhalb 1·44 gefunden hat.

Es gibt nun zwei verschiedene Methoden, um die verschiedenen Grade der Expansion zu bestimmen. Es kann die Volumänderung direkt abgelesen oder aus der Druckabnahme bestimmt werden. Da die direkte Volumablesung auf Schwierigkeiten stösst, hat WILSON[3]) die indirekte Methode der Bestimmung aus der Druckabnahme eingeführt; die Ableitung der dazu nötigen Formeln sei im folgenden wiedergegeben.

Gleichungen zur Auswertung der Versuche in der Nebelkammer.

Unter der Annahme der Gültigkeit des BOYLEschen Gesetzes gilt:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{P_1}{P_2} = \frac{B - m - \pi}{B - p - \pi}, \tag{1}$$

dabei bedeuten:

P_1 = Druck des Gases vor der Expansion,
v_1 = Volumen des Gases vor der Expansion,
P_2 = Druck des Gases nach der Expansion,
v_2 = Volumen des Gases nach der Expansion,
B = Barometerstand,
m = Druck, der nötig ist, um den Taucher unter Quecksilber zu halten. (Diese Korrektur ist „positiv", wenn der Taucher unterhalb der „Schwimmhöhe" ist, und negativ, wenn er oberhalb ist),
π = Dampfdruck der Flüssigkeit bei der Versuchstemperatur und
p = Höhendifferenz der Quecksilbersäulen in den beiden Manometerschenkeln.

Der Volumzunahme entsprechend ist eine Temperaturabnahme nach folgender Gleichung zu erwarten:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\varkappa - 1}{}^{4}) \tag{2}$$

[1]) C. T. R. WILSON, Phil. Trans. A **189**, 265 bis 307. 1897. [2]) BARUS, Carnegie Inst. publ., Report Nr. 96. 1908. [3]) C. T. R. WILSON, loc. cit. [4]) In der Literatur werden auch folgende beiden Formen der obigen Gleichung verwandt:

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\varkappa} \text{ und } \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}}.$$

dabei bedeuten:

T_2 = Absolute Temperatur am Ende des Versuchs,
T_1 = Absolute Temperatur am Anfang des Versuchs und
$\varkappa$ = Verhältnis der spezifischen Wärmen des Gases bei konstantem Druck und konstantem Volumen.

Da die Expansion nahezu adiabatisch vor sich geht, muss in der Nebelkammer ein Temperaturabfall stattfinden; daher wird das Gas, das vor der Expansion mit Dampf gesättigt war, nachher übersättigt sein, wenn die Kondensation nicht vollständig ist. C. T. R. Wilson[1]) definiert die Übersättigung wie folgt: „Unter Übersättigung soll hier das Verhältnis der Dichte des Dampfes unmittelbar nach Beendigung der Expansion, also bei Erreichung der tiefsten Temperatur, zu der Dampfdichte verstanden werden, die sich bei dieser Temperatur im Gleichgewicht über einer ebenen Wasserfläche einstellt." Der Übersättigungsgrad kann dann nach Wilson aus folgender Formel ermittelt werden:

$$S = \frac{\varrho'}{\varrho_2}\text{ [2])} \tag{3}$$

dabei bedeuten:

ϱ' = Dampfdichte im Endzustand vor der Kondensation,
ϱ_2 = Dampfdichte des bei T_2 gesättigten Dampfes.

Da sich die Dichte des Dampfes umgekehrt wie das Volumen ändert, erhalten wir, wenn ϱ_1 = Dampfdichte bei der Temperatur T_1,

$$\frac{\varrho'}{\varrho_1} = \frac{v_1}{v_2} \tag{4}$$

und durch Einsetzen des hier erhaltenen Ausdrucks für ϱ' in (3)

$$S = \frac{\varrho_1 v_1}{\varrho_2 v_2}. \tag{5}$$

Shaw[3]) hat gezeigt, dass die tatsächliche Dichte des Wasserdampfes in Gegenwart von Luft bei Zimmertemperatur sehr genau mit der Dichte übereinstimmt, die man unter der Annahme errechnet, dass der Dampf sich wie ein ideales Gas verhält, es gilt demnach

[1]) C. T. R. Wilson, Phil. Trans. A **189**, 265 bis 307. 1897. [2]) Diese Formel wird allgemein verwendet; aus Gründen sprachlicher Folgerichtigkeit sollte sie allerdings lauten: $S = \frac{\varrho' - \varrho_2}{\varrho_2} = \frac{\varrho'}{\varrho_2} - 1$, so dass dann im Grenzfalle der Expansion Null auch die Übersättigung Null wäre, wie man eigentlich erwarten sollte (vgl. Tabelle 4). [3]) Shaw, Phil. Trans. A, 83. 1888.

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_2} = \frac{\pi_1 T_2}{\pi_2 T_1}, \tag{6}$$

wobei π_1 und π_2 die Wasserdampfdrucke bei T_1 und T_2 bedeuten.

Durch Einsetzen von (6) in (5) erhalten wir

$$S = \frac{\pi_1}{\pi_2} \cdot \frac{T_2 v_1}{T_1 v_2}, \tag{7}$$

ferner durch Umformung von Gleichung (2)

$$\frac{T_2 v_1}{T_1 v_2} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\varkappa} \tag{8}$$

und schliesslich durch Einsetzen von (8) in (7)

$$S = \frac{\pi_1}{\pi_2} \cdot \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\varkappa} \text{ [1]} \tag{9}$$

Da die für die verschiedenen Gase und Dämpfe vorliegenden Angaben für die Werte von $\varkappa$ ziemlich schlecht miteinander übereinstimmen, waren die Verfasser genötigt, selbst Werte auszuwählen. Diese Wahl wurde stets nach sorgfältiger Prüfung der in der Literatur vorhandenen Angaben getroffen. Bei Benzol, Äthyl- und Methylalkohol wurden die nahe den betreffenden Siedepunkten gefundenen Werte von $\varkappa$ gewählt, soweit die in Betracht kommenden Untersuchungen zuverlässiger schienen, als die bei tieferen Temperaturen.

Zwecks systematischer Übersicht wurden die erreichbaren Daten über Kondensation in ionisierten und nicht ionisierten Gasen in Tabellen angeordnet. In den folgenden Tabellen sind nur die Angaben verwertet, die zum Vergleich herangezogen werden können, und demnach sind einzelne verstreute Angaben von verschiedenen Autoren vernachlässigt, ebenso wie die wichtigen Angaben über verschiedene organische Flüssigkeiten, die von LABY [2]) und BECKER [3]) gemacht sind.

Bei der Zusammenstellung der Tabellen haben wir 293·1° abs. als Versuchstemperatur festgehalten und jeweils die Werte für den Temperaturabfall und die Übersättigung umgerechnet, soweit die vorliegenden Angaben über die Expansion für andere Temperaturen gegeben waren. Wenn nur der Druckabfall gegeben war, wurde

[1]) Hieraus lässt sich die Übersättigung s einfacher berechnen, als nach Gleichung (3). [2]) LABY, Phil. Trans. A **208**, 445 bis 474. 1908. Proc. Royal Soc. London A **81**, 219. 1908. [3]) BECKER, Z. physikal. Chem. **78**, 39 bis 70. 1911.

jedesmal der Druck des Wasserdampfes bei Berechnung der Expansion berücksichtigt. Die für die Berechnung verwendeten Dampfdruckwerte sind den International Critical Tables entnommen. Extrapoliert wurden die Werte für Wasserdampf unter 16° C, Methylalkohol unter 10° C und Benzol unterhalb 0° C.

Tabelle 1. Die für die Berechnung verwendeten Werte von $\varkappa$.

Nach Angabe von	Jahr	Gas oder Dampf	Temperatur in Grad C	Werte für $\varkappa$
Berechnet[1]	—	Wasser	20	1·381
Dixon-Greenwood[2]	1924	CH_3OH	77	1·203
„ „	1924	C_2H_5OH	90	1·129
„ „	1924	C_6H_6	90	1·097
Beyme[3]	1885	CS_2	3—67	1·205
Partington[4] . . .	1914	Luft	20	1·4032
Brinkworth[5] . . .	1925	„	17	1·4032
Partington[6]	1922	CO_2	20	1·3022
Partington-Howe[7]	1922	N_2	20	1·4045
Partington-Howe[8]	1925	H_2	20	1·4113
Berechnet[9]	—	Luft-Wasserdampf	20	1·40[11]
„	—	H_2-Luft-Wasserdampf	20	1·40[11]
„	—	N_2- „ „	20	1·40[11]
„	—	CO_2- „ „	20	1·30[11]
„	—	Luft-C_6H_6-Wasserdampf	[10]	1·31[11]
„	—	„ -CS_2- „	20	1·29[11]
„	—	„ -CH_3OH- „	[10]	1·36[11]
„	—	„ -C_2H_5OH- „	[10]	1·36[11]

[1]) Die Verfasser haben die Werte für c_p und c_v durch Interpolation nach folgenden Formeln bestimmt: $C_p = 8{\cdot}81 - 0{\cdot}0019\ T + 0{\cdot}00000222\ T^2$, Lewis und Randall, J. Amer. Chem. Soc. **34**, 1128. 1912: $C_v = 6{\cdot}03 + 4{\cdot}2 \cdot 10^{-3}\ t - 4{\cdot}07 \cdot 10^{-6}\ t^2 + 1{\cdot}95 \cdot 10^{-9}\ t^3$, Kemble und van Vleck, Physical Review **21**, 653 bis 661. 1923. Daraus wurde dann $\frac{C_p}{C_v}$ ermittelt. [2]) Dixon und Greenwood, Proc. Royal Soc. London A **105**, 199 bis 220. 1924. [3]) Beyme, Landolt-Börnstein, Tabellen. 1923. [4]) Partington, Physikal. Ztschr. **14**, 967 bis 973. 1914. [5]) Brinkworth, Proc. Royal Soc. London A **107**, 510 bis 543. 1925. [6]) Partington, Proc. Royal Soc. London A **100**, 27 bis 49. 1921. [7]) Partington und Howe, Proc. Royal Soc. London A **105**, 225 bis 243. 1924. [8]) Partington und Howe, Proc. Royal Soc. London A **109**, 286 bis 291. 1925. [9]) Berechnet nach der Formel von Powell, Proc. Royal Soc. London A **119**, 553 bis 577. 1928. Die Formel von Richarz, Ann. Phys. **19**, 4. 639 bis 642. 1908 gibt praktisch identische Resultate. [10]) Für den Dampf der Wert von $\varkappa$ nahe dem Siedepunkt gegenüber dem bei 20° C bestimmten Wert für Luft. [11]) Nur bis zur zweiten Dezimale verlässlich.

Tabelle 2. Wasserdampf in Luft.

Jahr	Autor	T_1	Expansion	Übersättigung (S)	T_2	Nebelpunkt	Übersättigung (S)	T_2
1880	AITKIN[1]	293·1	(1·333)[12]	6·8	261·3	[14]	[14]	[14]
1886	HELMHOLZ[2]	—	[13]					
1897	WILSON[3]	293·1	1·252	4·1	267·9	1·375	7·8	258·1
1902	DONNAN[4]	293·1	1·29	5·0	264·7	1·42	10·1	254·7
1907	BARKOW[5]	293·1	[14]	[14]	[14]	(1·394)[17]	8·7	256·6
1908	BARUS[6]	293·1	(1·363)[18]	7·3	259·0	(1·510)[15]	15·5	248·6
1908	LABY[7]	293·1	1·256	4·2	267·6	1·376	7·9	258·0
1912	BESSON[8]	293·1	1·25	4·1	268·1	1·37[19]	7·7	258·4
1915	STRIEDER[9]	293·1	(1·253)[16]	4·1	267·8	[14]	[14]	[14]
1917	ANDRÈN[10]	293·1	1·253	4·1	267·8	1·397	8·8	256·4
1928	POWELL[11]	293·1	[14]	[14]	[14]	1·367	7·5	258·7

[1]) AITKIN, Trans. Royal Soc. Edin. **35**, 1. 1890. [2]) HELMHOLTZ, WIED. Ann. Phys. **27**, 527. 1886. [3]) WILSON, Phil. Trans. A **189**, 265 bis 307. 1897. [4]) DONNAN, Philos. Mag. (6) **3**, 305 bis 310. 1902. [5]) BARKOW, Ann. Physik. (4) **23**, 317 bis 344. 1907. [6]) BARUS, Carnegie Inst. publ. Report Nr. 96. 1908. [7]) LABY, Phil. Trans. A **208**, 445 bis 474. 1008. [8]) BESSON, C. r. **154**, 342 bis 345. 1912. [9]) STRIEDER, Ann. Physik **46**, 987 bis 1008. 1915. [10]) ANDRÈN, Ann. Physik **52**, 1 bis 71. 1917. [11]) POWELL, Proc. Royal Soc. London A **119**, 553 bis 577. 1928. [12]) Nach der Angabe des Autors berechnet, dass das Volumen um ein Drittel zugenommen habe. [13]) Bei einer Expansion von 1·50 waren noch keine Tröpfchen zu erhalten. [14]) Die Autoren haben sowohl versäumt, Expansion und Nebelpunkt anzugeben, als auch Daten anzuführen, aus denen diese berechnet werden könnten. [15]) Aus der Partialdruckabnahme von 0·33 errechnet. BARUS gibt 1·363 an (vgl. Anm. 18). [16]) Aus dem Druckabfall von 15 cm berechnet. [17]) Aus der Druckabnahme von 21 cm berechnet. [18]) Aus der Partialdruckabnahme von 0·26 berechnet. Vgl. Carnegie Inst. publ., Report Nr. 96. 1908. BARUS gibt den Wert 1·24 an, hat aber nach einer anderen Formel gerechnet (vgl. Abschn. 38). [19]) BESSON gibt an, dass diese Werte nur annähernd richtig sind.

Tabelle 3. Wasserdampf in verschiedenen Gasen.

Jahr	Autor	T_1	Expansion	Übersättigung (S)	T_2	Nebelpunkt	Übersättigung (S)	T_2	Gas
1897	WILSON[1]	293·1	1·361	4·0	267·2	1·532	7·1	257·9	CO_2
1897	„	293·1	1·262	4·3	267·1	1·380	8·0	257·7	N_2
1897	„	293·1	—	—	—	1·380	8·0	257·7	H_2
1907	BARUS[2]	293·1	(1·501)[6]	6·4	259·5	(1·717)[8]	13·0	249·2	CO_2
1912	BESSON[3]	293·1	1·345	3·7	268·2	1·523	(6·9)	258·4	CO_2
1915	STRIEDER[4]	293·1	(1·253)[7]	4·1	267·8	—	—	—	N_2
1917	ANDRÈN[5]	293·1	1·358	3·9	267·4	1·594	8·7	254·8	CO_2
1917	„	293·1	1·255	4·2	267·7	1·410	9·3	255·5	H_2

[1]) WILSON, Phil. Trans. A **189**, 265 bis 307. 1897. [2]) BARUS, Carnegie Inst. publ., Report Nr. 62. 1907. [3]) BESSON, loc. cit. [4]) STRIEDER, loc. cit. [5]) ANDRÈN, loc. cit. [6]) Aus einem Druckabfall von 24·8 cm berechnet, 5 cm grösser als in Luft. Vgl. Abschn. 69. Carnegie Inst. publ. Report Nr. 62. 1907. [7]) Aus dem Druckabfall von 15 cm berechnet. [8]) Aus einem Druckabfall von 30·1 cm berechnet, 5 cm grösser als in Luft (vgl. oben).

Tabelle 4. Wasserdampf in ionisierter Luft.

Jahr	Autor	T_1	Expansion	Übersättigung (S)	T_2	Nebelpunkt	Übersättigung (S)	T_2	Ionisiert durch
1899	WILSON [1]	293·1	(1·000) [13]	1·0	293·1	(1·000) [13]	1·0	293·1	starkes ultraviolettes Licht
1899	„	293·1	1·249	4·0	268·2	1·305	5·5	263·1	Uranoxyd
1899	„	293·1	1·247	4·0	268·3	1·259	4·4	267·3	Röntgenstrahlen
1906	PŘIBRAM [2]	293·1	1·265	4·4	266·8	1·310	5·6	263·1	*Ra*-Präparat
1907	BARKOW [3]	293·1	—	—	—	(1·121) [17]	2·0	280·0	Röntgenstrahlen
1907	„	293·1	—	—	—	(1·000) [13]	1·0	293·1	ultraviolettes Licht
1908	BARUS [4]	293·1	(1·325) [14]	5·9	261·8	(1·344) [18]	6·7	260·4	Radium
1908	„	293·1	(1·320) [15]	5·9	262·3	(1·344) [18]	6·7	260·4	Röntgenstrahlen
1908	CURIE, [5] Mme.	293·1	(1·000) [13]	1·0	293·1	—	—	—	Radon
1908	LABY [6]	293·1	1·236	3·8	269·3	1·252	4·1	267·9	Röntgenstrahlen
1912	BESSON [7]	293·1	1·235	3·7	269·4	—	—	—	Röntgenstrahlen
1912	„	293·1	1·235	3·7	269·4	—	—	—	Radium
1914	LEIBFRIED [8]	293·1	(1·005) [16]	1·03	292·5	—	—	—	Röntgenstrahlen
1914	CONRAD [9]	293·1	(1·000) [13]	1·0	293·1	—	—	—	Röntgenstrahlen
1915	STRIEDER [10]	293·1	(1·000) [13]	1·0	293·1	—	—	—	Röntgenstrahlen
1917	ANDRÈN [11]	293·1	1·223	3·6	270·4	1·253	4·1	267·8	*Ra*-Präparat
1928	POWELL [12]	293·1	1·244	4·0	268·6	—	—	—	Gammastrahlen

[1]) WILSON, Phil. Trans. A **192**, 403 bis 453. 1899. [2]) PRIBRAM, Sitzber. Math. Naturwiss. Kl. **115**, Abt. IIa, 33 bis 38. 1906. [3]) BARKOW, loc. cit. [4]) BARUS, Carnegie Inst. publ., Report Nr. 96. 1908. [5]) CURIE, C. r. **145**, 1145 bis 1147. 1908. [6]) LABY, loc. cit. [7]) BESSON, loc. cit. [8]) LEIBFRIED, Diss. Marburg 1914. Zitiert nach STRIEDER, loc. cit. [9]) CONRAD, zitiert nach STRIEDER, loc. cit. [10]) STRIEDER, loc. cit. [11]) ANDRÈN, loc. cit. [12]) POWELL, loc. cit. [13]) Nach der Angabe der Autoren berechnet, dass das Gas nicht expandiert wurde. [14]) Nach dem Abfall des Partialdrucks von 0·24 berechnet. BARUS gibt 1·21 an. Anm. 15, Tabelle 2. Carnegie Inst. publ., Report Nr. 96. 1908 (vgl. § 42). [15]) Nach dem Druckabfall von 18 cm berechnet. [16]) Nach dem Druckabfall von 0·4 cm berechnet. [17]) Nach einem Druckabfall von 8 cm berechnet. [18]) Nach dem Abfall des Partialdruckes von 0·25 berechnet. Carnegie Inst. publ., Report Nr. 96. 1908 (vgl. § 42 und 43). BARUS gibt 1·23 an, vgl. Tabelle 2.

Tabelle 5.

Wasserdampf bei Gegenwart eines elektrischen Feldes.

Jahr	Autor	T_1	Kondensationsgrenze	Übersättigung (S)	T_2
1904	Wilson[1])	293·1	1·285	4·8	265·1
1912	Besson[2])	293·1	1·312	6·2	262·9
1917	Andrèn[3])	293·1	1·288	5·0	264·9

[1]) Wilson, Philos. Mag. (4) **7**. 1904. [2]) Besson, loc. cit. [3]) Andrèn, loc. cit.

Tabelle 6. Wasserdampf in Luft (Farberscheinungen).

Jahr	Autor	T_1	Untere Expansionsgrenze	Übersättigung (S)	T_2	Obere Expansionsgrenze	Übersättigung (S)	T_2
1897	Wilson[1])	293·1	1·381	8·1	257·6	1·44	11·1	253·0
1907	Barkow[2])	293·1	[5])	—	—	—	—	—
1908	Barus[3])	293·1	1·582	22·1	244·0	[6])	—	—
1917	Andrèn[4])	293·1	1·417	9·4	255·0	[6])	—	—

[1]) Wilson, Phil. Trans. A **189**, 265 bis 307. 1897. [2]) Barkow, loc. cit. [3]) Barus, Carnegie Inst. publ., Report Nr. 96. 1908 (Fig. 23). Aus dem Wert 0·36 für den Partialdruckabfall berechnet. [4]) Andrèn, loc. cit. [5]) Konnte bei 40 cm Druckabfall keine Farberscheinungen feststellen. [6]) Obere Grenze sehr zweifelhaft.

Tabelle 7. Wasserdampf in ionisierten Gasen.

Jahr	Autor	T_1	Expansion	Übersättigung (S)	T_2	Nebelpunkt	Übersättigung (S)	T_2	Gas	Ionisiert durch
1899	Wilson[1])	293·1	1·254	4·2	267·7	1·296	5·2	264·2	H_2	Röntgenstrahlen
1899	„	293·1	1·339	3·7	268·5	1·45	5·4	262·2	CO_2	
1907	Barus[2])	293·1	—	—	—	(1·457)[6])	5·5	261·8	CO_2	
1912	Besson[3])	293·1	1·33	3·6	269·1	1·476	5·8	260·8	CO_2	
1915	Strieder[4])	293·1	(1·253)[5])	4·1	267·8	—	—	—	H_2	

[1]) Wilson, Phil. Trans. A **192**, 403 bis 453. 1899. [2]) Barus, Carnegie Inst. publ., Report Nr. 62. 1907. [3]) Besson, loc. cit. [4]) Strieder, loc. cit. [5]) Aus dem Druckabfall von 15 cm berechnet. [6]) Aus dem Druckabfall von 21·7 cm (VIII., Tabelle 42, loc. cit.) berechnet.

8 cm berechnet. [18]) Nach dem Abfall des Partialdruckes von 0·25 berechnet. Carnegie Inst. publ., Report Nr. 96. 1908 (vgl. §42 und 43). Barus gibt 1·23 an, vgl. Tabelle 2.

Tabelle 8. Organische Dämpfe in Luft.

Jahr	Autor	T_1	Expansion	Übersättigung (S)	T_2	Nebelpunkt	Übersättigung (S)	T_2	Dampf
1902	DONNAN[1])	293·1	1·20	2·5	274·5	1·25	3·2	270·5	C_2H_5OH
1902	„	293·1	1·53	4·2	256·9	1·78	7·3	245·1	C_6H_6
1902	„	293·1	1·05	1·1	289·0	1·08	1·2	286·6	CS_2
1902	„	293·1	1·32	3·6	265·2	1·42	5·1	258·4	CH_3OH
1906	PŘIBRAM[2])	293·1	1·175	2·2	276·6	1·200	2·5	274·5	C_2H_5OH
1906	„	293·1	1·251	2·8	270·4	1·306	3·4	266·2	CH_3OH
1906	„	293·1	1·641	5·4	251·3	—	—	—	C_6H_6
1906	„	293·1	—	—	—	1·022	1·04	291·3	CS_2
1907	BARUS[3])	293·1	—	—	—	(1·265)[5])	3·4	269·3	C_2H_5OH
1917	ANDRÈN[4])	293·1	1·143	2·0	279·3	1·200	2·5	274·5	C_2H_5OH
1917	„	293·1	1·516	4·0	257·7	1·751	6·9	246·4	C_6H_6

[1]) DONNAN, loc. cit. [2]) PŘIBRAM, loc. cit. [3]) BARUS, Carnegie Inst. publ., Report Nr. 62. 1907. [4]) ANDRÈN, loc. cit. [5]) Aus dem angegebenen Druckabfall von 15 cm unter Berücksichtigung des Alkoholdampfdruckes berechnet. Carnegie Inst. publ., Report Nr. 62 (vgl. § 80).

Diskussion der früheren Arbeiten.

Bei Durchsicht der Tabellen erkennt man sofort, dass auf diesem Gebiet noch ein Zustand arger Verwirrung herrscht. Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass die bisher erhaltenen Zahlen unbefriedigend sind, und es ist auch nicht möglich festzustellen, in welchem Ausmass sie auf Vertrauen Anspruch haben, da sie anscheinend unter sehr undefinierten Versuchsbedingungen gewonnen wurden. In vielen Fällen fehlt die Angabe der Versuchstemperatur, was wiederum eine Berechnung der Übersättigung (S) und der während der Expansion erreichten Minimaltemperatur (T_2) verhindert.

Die Art, in der die verschiedenen Forscher ihre Resultate angeben, ist zudem keineswegs einheitlich. Viele geben den Druckabfall in Zentimetern an, ohne den ursprünglichen Druck zu nennen. Das wäre nur dann statthaft, wenn allgemein ein bestimmter Anfangsdruck den Berechnungen zugrunde gelegt wäre. In anderen Fällen werden die Werte in grober Näherung angegeben, also mit beträchtlicher Unsicherheit.

Die Angaben von BARUS[1]) sind ganz irreführend. Er berechnet

[1]) BARUS, Carnegie Inst. publ., Report Nr. 96, § 38. 1908.

seine Expansionswerte unter Zugrundelegung der „adiabatischen Formel“

$$\frac{v_1}{v} = \left(\frac{P}{P_3}\right)^{\frac{c}{k}}\ ^{1)},$$

darin bedeuten:

$\frac{v_1}{v}$ = Verhältnis des Endvolumens zum Ausgangsvolumen,

$\frac{c}{k}$ = Verhältnis der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen zu der bei konstantem Druck,

P = Anfangsdruck und

P_3 = Enddruck.

Hiermit rechnet Barus aus den Werten von Wilson, 1·252 und 1·38, die vermutlichen Anfangs- und Enddrucke, und findet so einen Druckabfall von 20·5 cm, der dem Tröpfchenpunkt bei ionisierter Luft entspricht, und 27·7 cm beim Nebelpunkt. Aber Wilson[2]) gibt ganz eindeutig an, dass sein Druckabfall nur 14·6 bzw. 15·6 cm betrug, und zwar bei einem Anfangsdruck von 767 mm und einer Temperatur von 18° C. Wenn Barus wirklich der Meinung war, es müsste die adiabatische Gleichung statt der Boyleschen hier verwendet werden, dann hätte er auf dieser Grundlage die Wilsonschen Werte aus den Versuchsdaten neu berechnen müssen.

Gerade Rechnungen solcher Art liessen es um so notwendiger erscheinen, die auf diesem Gebiet gewonnenen Zahlen auf einheitlicher Grundlage zusammenzustellen. Nur auf diesem Wege können wir hoffen, die tatsächlich bestehenden Unstimmigkeiten in den Werten für die Expansion und die entsprechende Übersättigung aufzudecken. Die groben Unstimmigkeiten nun, die nach Neuordnung und teilweiser Neuberechnung der Zahlen noch bestehen bleiben, sind zum Teil auf die Verwendung von zwei grundverschiedenen Apparattypen zurückzuführen. Der Apparat mit Hähnen gibt selbstverständlich wegen seiner geringen Eignung zu schneller Expansion höhere Werte, als man sie mit der Wilsonschen Form erhält.

Beim Wasserdampf sind die hohen Werte für die Expansion, die Donnan[3]) und Přibram[4]) erhielten, 1·29 bzw. 1·265, allerdings nicht so zu erklären, da beide den klassischen Wilsonschen Apparat be-

[1]) Dies ist nur eine Umformung der auf S. 323 dieser Arbeit angegebenen adiabatischen Gleichungen. [2]) Wilson, Phil. Trans. A **192**, 403 bis 453. 1899. [3]) Donnan, loc. cit. [4]) Přibram, loc. cit.

nutzten. PŘIBRAM hat sein Ergebnis durch Ionisierung mit einem Radiumpräparat erhalten, da aber durch Ionisierung der Luft knapp vor der Expansion der Tröpfchenpunkt niemals erhöht werden kann, sind PŘIBRAMs Zahlen zu hoch.

ANDRÈN[1]) versucht, DONNANs hohe Zahlen dadurch zu erklären, dass der Apparat nicht geerdet war. Wir glauben aber, den Grund eher in dem mangelhaften Vakuumsystem suchen zu müssen, das eine grosse Expansionsgeschwindigkeit verhindert. Die meisten Autoren streifen das Vakuumsystem nur mit wenigen Worten, geben aber trotzdem an, dass sie „adiabatische Expansionen" ausgeführt haben. Bei Verwendung von Gummischläuchen, Wasserpumpen und Quetschhähnen dürfte man diese Annahme wohl nicht machen. Das Vakuumsystem ist ein äusserst wesentlicher Bestandteil eines Apparats für adiabatische Expansionen und wir haben besondere Sorgfalt darauf verwendet.

Über reine organische Flüssigkeiten liegen ziemlich spärliche Angaben vor und über Dampfgemische aus zwei oder mehr Komponenten noch weniger. Ein Beitrag stammt von PŘIBRAM[2]), der festgestellt hat, dass Spuren von Alkohol den Expansionswert für Wasser von 1·265 auf 1·22 herabsetzen. Beide Werte wurden mit durch ein Radiumpräparat ionisierter Luft erhalten. Andererseits fand er, dass sehr verdünnte Lösungen von Schwefelsäure, Kaliumhydroxyd und Natriumchlorid die gleiche Expansion haben wie destilliertes Wasser. HELMHOLTZ[3]) hat allerdings Ergebnisse erhalten, die mit PŘIBRAMs Resultaten nicht in Einklang erscheinen. Bei Verwendung von Schwefelsäure in wässerigen Lösungen verschiedener Konzentration erhielt er verschiedene Minimalwerte für die Expansion, die zur Nebelbildung führte, und Lösungen von Natriumchlorid verhielten sich ähnlich.

Die chemische Seite des Problems in diesen vorläufigen Versuchen erregte die Aufmerksamkeit zweier Chemiker, J. H. DERBY und E. X. ANDERSON[4]). Es war ihnen klar, dass man bei der Kondensation von Dampfgemischen aus übersättigten gasförmigen Systemen

[1]) ANDRÈN, loc. cit. [2]) PŘIBRAM, loc. cit. [3]) HELMHOLTZ, WIED. Ann. Phys. **27**, 527. 1886. Es muss hier erwähnt werden, dass es HELMHOLTZ nicht gelang, Wasserdampf in völlig staubfreier Luft zu kondensieren, wenn der Wert für die Expansion 1·50 betrug, das Äusserste, was sein Apparat leisten konnte. [4]) J. H. DERBY und E. X. ANDERSON, The nucleation of Pure and Mixed Condensed Vapors in Un-ionized, Dust-free Air. Universität Minnesota 1909 (unveröffentlicht).

durch adiabatische Expansion neue Gesichtspunkte gewinnen könnte. Sie fanden, dass Gemische von Wasser und Äthylalkohol in verschiedenen Verhältnissen Werte für die Expansion ergaben, die ungefähr die gleiche Abhängigkeit von der Konzentration zeigten, wie die Werte für die Flüchtigkeit der betreffenden Gemische und Lösungen von Methylalkohol und Wasser zeigten ein ähnliches Verhalten. Da ihr Apparat aber hohe Werte lieferte, müssen die Ergebnisse erst nochmals überprüft werden, ehe man dem Verhalten dieser Systeme zu grosse Bedeutung beimessen kann.

Der grösste Teil des Versuchsmaterials auf diesem Gebiet ist in physikalischen Instituten gewonnen worden, trotzdem sind manche Zahlen von mehr speziell chemischem Interesse. Das kann man z. B. aus dem Bericht von LABY[1]) sehen, der zwar keine Beziehung zwischen Expansion und Zusammensetzung bei organischen Dämpfen fand, aber doch feststellte, dass jeder CH_2-Gruppe ein bestimmter Betrag der Erniedrigung der zur Kondensation nötigen Übersättigung entsprach. DONNAN[2]) fand bei organischen Flüssigkeiten, dass die Dämpfe von Lösungsmitteln, die Ionisierung bewirken, leichter kondensiert werden, als die Dämpfe der anderen Lösungsmittel. Man könnte sehr viel mehr über die gegenseitige Beeinflussung der verschiedenen Substanzen und ihre Zusammensetzung in Erfahrung bringen, wenn man die Fragestellung nach den Gesichtspunkten der Thermodynamik, der homogenen und heterogenen Gleichgewichte, der Phasenregel und der Kolloidchemie wählte. Ihre Anwendung erheischt aber, da es sich um quantitative Beziehungen handelt, genaue Daten, wenn irgend verlässliche Schlüsse daraus gezogen werden sollen. Da bei unserem Versuch, um verlässliche Daten zu erhalten, der berühmte WILSONsche Nebelexpansionsapparat verwendet wurde, sei die Beschreibung hier wiedergegeben.

Nebelexpansionsapparat.

[3. Form nach WILSON[3]). Vgl. Fig. 1.]

Die Luft in der Nebelkammer (12) wird mit dem Dampf der Flüssigkeit gesättigt, die über dem Quecksilber im Reservoir (1) zu sehen ist. Mit Hilfe des Reservoirs (15) kann der Schwimmer (7) in jede Höhe gebracht werden, die irgendeiner gewünschten Expansion

[1]) LABY, Proc. Royal Soc. London A **81**, 219 bis 220. 1908. [2]) DONNAN, loc. cit. [3]) WILSON, Phil. Trans. A **192**, 403 bis 453. 1899.

entspricht. Hahn (14) wird jetzt geschlossen und die Hemmung (6) ausgelöst, so dass die Feder (11) den Zugang zur Vakuumkammer (5) öffnen kann. Der Schwimmer (7) sinkt plötzlich herab und drückt sich oberflächlich in den weichen Gummistopfen, der am Boden der Expansionskammer (2) angebracht ist. Jetzt kann der Hahn (14) geöffnet und die Druckabnahme wieder am Manometer (8) abgelesen werden.

Nr.	Text
1	Quecksilber
2	Ausdehnungskammer
3	Kautschukstempelkopf
4	Kautschukverschluss
5	Vakuumkammer
6	Sperrvorrichtung
7	Schwimmer (Glasglocke)
8	Manometer
9	Kautschukstopfen
10	Lufteinlass
11	Feder
12	Nebelkammer
13	Kautschukstopfen
14	Hahn mit Quecksilberdichtung
15	Quecksilbergefäss

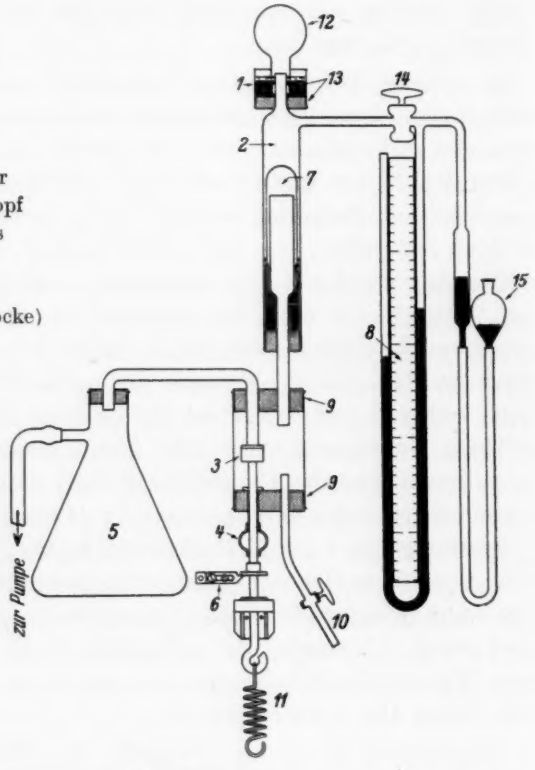


Fig. 1.

Vorausgesetzt, dass die Gummistopfen während der Expansion nicht gerutscht sind, dass keine Luft entweicht und dass keine beträchtliche Temperaturänderung während der Expansion eintritt, ist die am Manometer abgelesene Druckabnahme gleich der unmittelbar vor der Expansion erhaltenen.

Zur Vorbereitung der nächsten Expansion wird Hahn (14) geschlossen, der Stempel (3) in seine Stellung gebracht und dort durch

die Hemmvorrichtung (6) festgehalten, schliesslich Luft durch die Zuführung (10) eingelassen, so dass der Schwimmer (7) aufsteigt.

Die Expansionen können beliebig oft wiederholt und ihr Betrag in ziemlich engen Grenzen vorausbestimmt werden. Nach einer Reihe von Expansionen kann ein Zustand erreicht werden, bei dem die adiabatische Expansion keine Tröpfchen mehr erzeugt. Dann ist der Staub völlig aus dem System entfernt und jetzt wird durch allmähliche Steigerung der Expansion bald ein Punkt erreicht werden, bei dem neuerlich Tröpfchenbildung eintritt. Die Expansion beträgt dabei nach WILSON[1]) 1·252.

Wir haben mit der WILSONschen Form des Apparats einige Monate gearbeitet, mussten uns dann aber davon überzeugen, dass er nicht imstande war, übereinstimmende Ergebnisse zu liefern. Das ständige Rutschen der Gummistopfen während der Versuche machte wiederholte Expansionen von bestimmtem Betrag völlig unmöglich und auch mit Hilfe bewährter Laboratoriumskitte konnte diese Schwierigkeit nicht beseitigt werden.

Man würde nun zunächst denken, dass die zweite WILSONsche Ausführung[2]) geeignet wäre, die kürzlich von POWELL[3]) benutzt wurde, doch kommt sie für genaue Messungen nicht in Betracht, da durch die Flüssigkeit in der Expansionskammer immer Luft diffundiert und die Flüssigkeit während des Versuchs spritzt. Durch letzteren Umstand wird die Bestimmung des Tröpfchenpunktes sehr unsicher, in der Richtung zu kleiner Werte für die Expansion.

Eine andere Form des Apparats, die bis jetzt noch nirgends veröffentlicht wurde, ist von DERBY und ANDERSON[4]) konstruiert und benutzt worden. Ihre Beschreibung soll hier folgen.

Nebelexpansionsapparat.

(Ausführung von J. H. DERBY und E. X. ANDERSON. Vgl. Fig. 2.)

Der Hergang bei Vornahme einer Expansion in diesem Apparat ist folgendermassen:

Der Dreiwegehahn (4) wird gegen Luft geöffnet und Hahn (8) geöffnet. Das Reservoir (10) wird jetzt gehoben, bis das Quecksilber in der Kammer (9) bis hart an den Hahn (8) steigt. Dieser wird jetzt

[1]) WILSON, Phil. Trans. A **189**, 265 bis 307. 1897. [2]) WILSON, Phil. Trans. A **189**, 265 bis 307. 1897. [3]) POWELL, loc. cit. [4]) DERBY und ANDERSON, loc. cit.

geschlossen und das Reservoir (10) gesenkt, bis das Quecksilber die gewünschte Höhe in der Kammer erreicht hat. Diese Stellung kann vorher bestimmt werden, so dass sie einer gegebenen Druckverminderung entspricht, die am Manometer (5) eingestellt werden kann. Nun wird der Hahn (6) geschlossen, hierauf der Dreiwegehahn gegen Luft geschlossen und die Expansion durch möglichst schnelle Drehung von Hahn (8) bewerkstelligt. Durch hinreichende Wiederholung kann der Staub allmählich entfernt und die Expansion in ähnlicher Weise bestimmt werden wie in dem von WILSON konstruierten Apparat.

Nr.	Text
1	Quecksilbergefäss
2	Hahn
3	Kautschukverbindung
4	Dreiweghahn
5	Manometer
6	Hahn
7	Nebelkammer
8	Weitgebohrter Hahn
9	Ausdehnungskammer
10	Quecksibergefäss
11	Kautschuk
12	Hahn

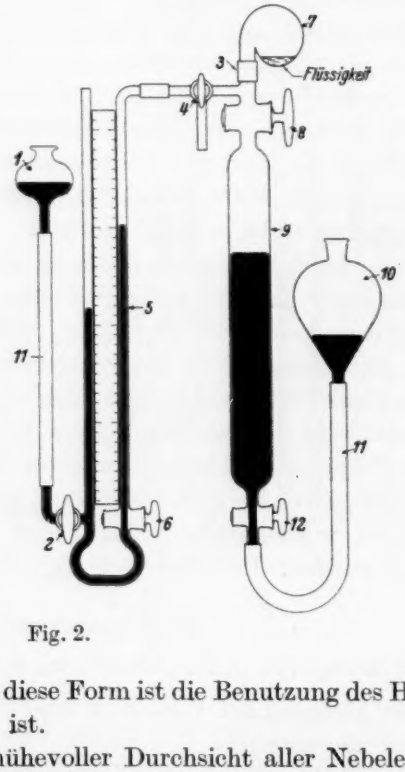


Fig. 2.

Der Haupteinwand gegen diese Form ist die Benutzung des Hahns, die schon bemängelt worden ist.

Nach eingehender und mühevoller Durchsicht aller Nebelexpansionsapparate, die bis jetzt in Verwendung waren, haben wir uns entschlossen, den Schwimmer des WILSONschen Apparats beizubehalten, an seiner Anwendung aber sowie auch an den wesentlichen Teilen einschneidende Änderungen vorzunehmen.

Eine vollständige Beschreibung des von uns konstruierten Apparats soll jetzt folgen.

Nebelexpansionsapparat.
(Neue Ausführung.)

Der Apparat ist in seinen wesentlichsten Teilen auf den Fig. 3 bis 8 dargestellt.

Das „Schwimmerprinzip", das von WILSON für schnelle Expansionen so vorteilhaft gefunden worden war, wurde auch hier angewandt. Im Hinblick auf die Wichtigkeit eines extremen Vakuums und mithin der Vermeidung aller undichten Stellen haben wir das ganze Vakuum- und Manipulationssystem völlig umgebaut. Ein sehr ernster Einwand gegen viele Modifikationen der Nebelexpansionsapparate, die bisher in Verwendung waren, ist das beständige Kriechen der Gummistopfen längs der Glaswände während der Expansion. Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, wurden in allen wesentlichen Teilen, die der Durchführung der Expansion dienten, Stahlrohre an Stelle von Glasröhren und Kautschukschläuchen verwendet und alle Verbindungsstellen entweder geschweisst oder mit Quecksilber gedichtet.

Wir waren ferner überzeugt, dass auch die Nebelkammer gegenüber der WILSONschen Form verbessert werden musste [vgl. (2) auf Fig. 3 und (8) auf Fig 6]. Die Reflexe der sphärischen Kammerform sind bei den Beobachtungen sehr störend. Deswegen liessen wir uns eine Spezialform der Nebelkammer anfertigen[1]), die nach dem Muster der BECKERschen[2]) gebaut war, aber mit vier wesentlichen Änderungen, und zwar: 1. An Stelle von Metall wurde Glas verwendet, da durch ersteres die Resultate leicht verfälscht werden, wie WILSON[3]) zeigen konnte. 2. Die Endflächen, die optisch plane Platten waren, wurden im elektrischen Ofen unmittelbar an die Nebelkammer angeschlossen. BECKER[4]) hatte sie durch Stäbe festgehalten und durch Gummidichtungen luftdicht verschlossen. Die Benutzung von Gummi ist aber nicht ganz einwandfrei, worauf WILSON[3]) hingewiesen hat. 3. Alle Beobachtungen wurden senkrecht zur Einfallsrichtung des Lichts gemacht, während BECKER sie gegen den Strahlengang angestellt hatte. 4. Um das Reflexionsvermögen der Kammer zu erhöhen, wurde sie aussen versilbert, mit Ausnahme der Endplatten. Innen blieb sie unversilbert.

Die Nebelkammer wird durch Bogenlicht beleuchtet, das zur Kühlung eine Wasserküvette (11) passiert. Durch ein Linsensystem (8)

[1]) Von Bausch & Lomb, Rochester, N. J. [2]) BECKER, loc. cit. [3]) WILSON, Phil. Trans. A **192**, 403 bis 453. 1899. [4]) BECKER, loc. cit.

wird der Bogen in der Nebelkammer abgebildet. Die Kammerumkleidung [(3) Fig. 3 und (7) Fig. 5] verhindert, dass anderes als das Bogenlicht in die Kammer eintritt, und so erscheint sie so lange

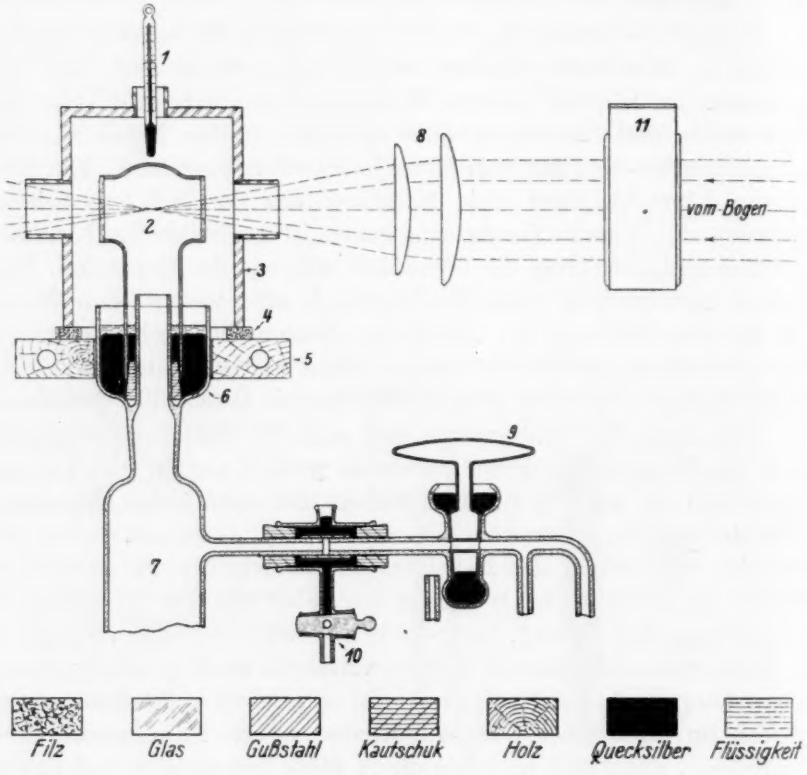


Fig. 3.

Nr.	Text	Nr.	Text
1	Thermometer	7	Ausdehnungskammer
2	Nebelkammer	8	Kondensor
3	Nebelkammermantel	9	Hahn mit Quecksilberdichtung
4	Lichtdichter Verschluss	10	Quecksilberauslauf
5	Deckelträger	11	Wasserzelle
6	Quecksilberbecher		

„optisch leer", als nicht Tröpfchen den Lichtweg kreuzen. Überdies werden die Versuche immer im verdunkelten Raum ausgeführt und wir vermeiden sorgfältig, unmittelbar vor Beobachtung der Kondensationserscheinungen in grelles Licht zu schauen.

Die Expansionskammer (7) (Fig. 3) und der Schwimmer (2) (Fig. 4) sind im wesentlichen vom WILSON-Apparat übernommen. Dieser Teil des Apparats muss sehr genau lotrecht sein, um die Rei-

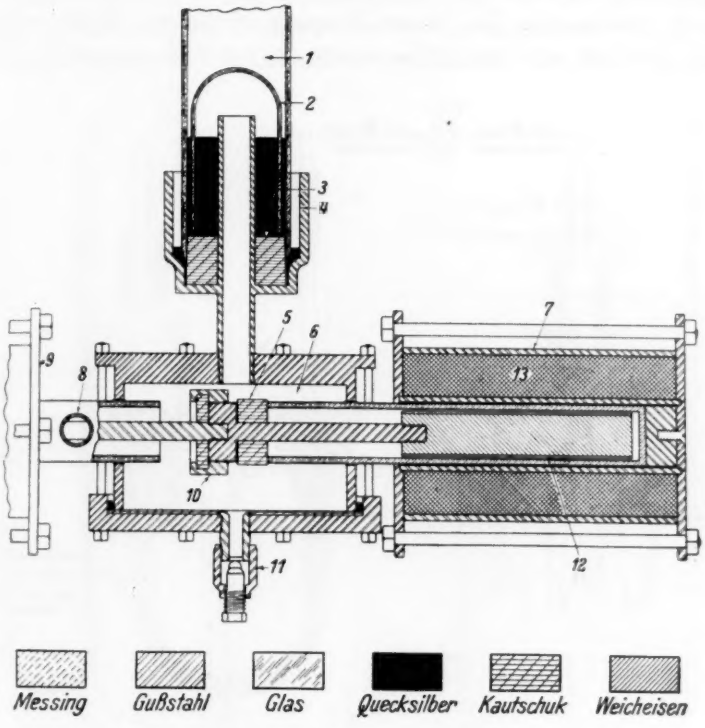
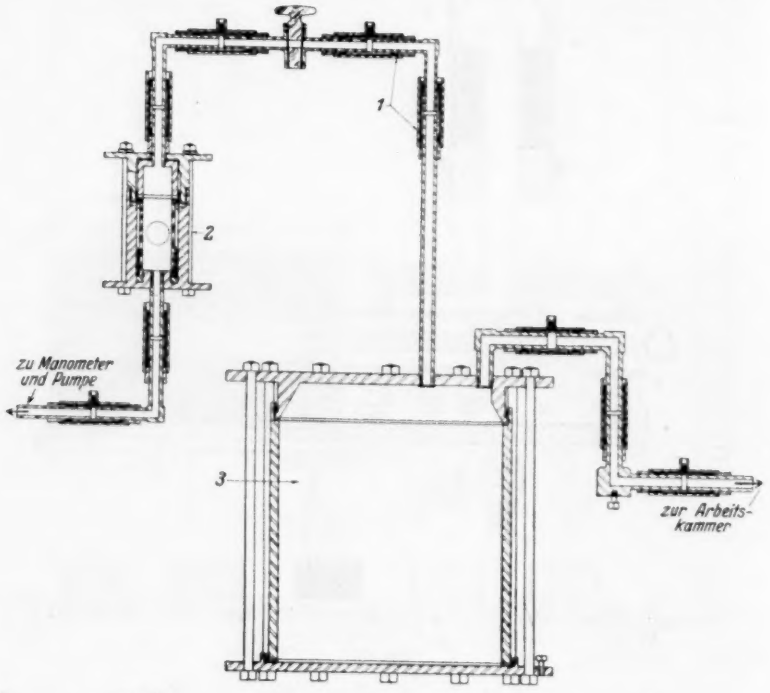


Fig. 4.

Nr.	Text	Nr.	Text
1	Ausdehnungskammer	7	Öffnungswickelung
2	Glasglocke	8	Vakuumanschluss
3	Weichgummistöpsel	9	Schliesswickelung
4	Quecksilbergefäss	10	Stempelkopf
5	Dichtungsring	11	Lufteinlassventil
6	Kammer zur Einleitung der Expansion	12	Stempel
		13	Emaillierter Draht

bung des Schwimmers auf ein Minimum zu reduzieren. Um zu verhindern, dass Spritzer der Flüssigkeit in die Nebelkammer gelangen, wurde ein lose sitzender Porzellanpuffer in die Expansionskammer eingesetzt (nicht eingezeichnet).

Hingegen musste die Expansionsanordnung (Fig. 4) völlig geändert werden, um irgendwelchen Luftzutritt während der Expansion zu verhindern. Der Kolben (12) wird durch die Schliessspule (9) angezogen und dadurch wird der Eingang (8) zur Vakuumkammer (3) (Fig. 5) geschlossen. Um diesen Eingang wieder zu öffnen, wird der Strom plötzlich von der Schliessspule (9) zur Öffnungsspule (7) um-



Nr.	Text
1	Quecksilberdichtungen
2	Trockenkammer
3	Vakuumkammer

Gußstahl Glas Kautschuk Quecksilber

Fig. 5.

geleitet, und zwar mit Hilfe der Einrichtung, die aus Fig. 7 zu sehen ist. Um den Aufprall der Kolbenfläche (10) gegen die Messinghülle zu verhindern, die den Spulenkern (12) umgibt, war ein Puffer (5) zwischengeschaltet. Jede Spule war so dimensioniert, dass sie etwa eine Anziehung von 75 Pfund leisten konnte. Es zeigte sich, dass diese Grösse der Anziehung die Schnelligkeit der Vakuumerzeugung

wirksam förderte. Auch war dadurch die Erzielung eines besseren Vakuums ermöglicht.

Unmittelbar vor einer Bestimmung wurde Hahn (9) (Fig. 3) immer mit Wasser benetzt. Um Diffusion längs der Schraubenverbindungen hintanzuhalten, wurden alle Verbindungen, soweit sie nicht geschweisst waren, mit Quecksilber abgedichtet. Die zur Verbindung

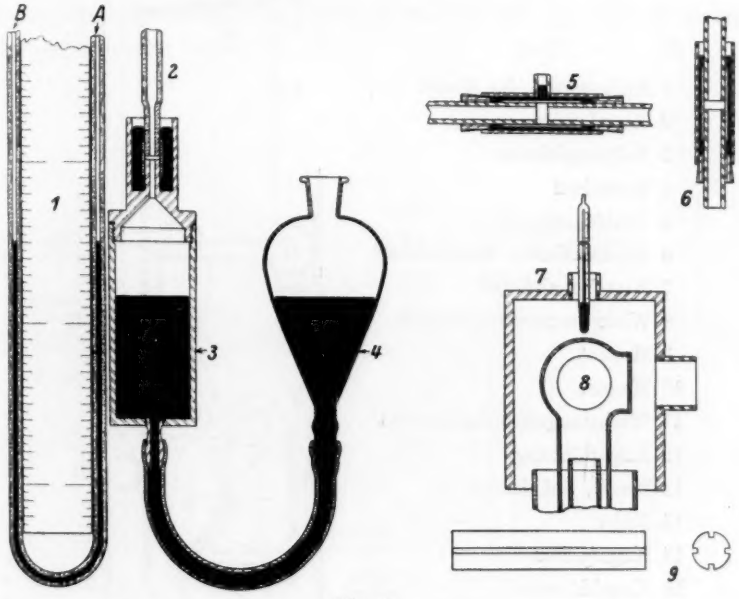


Fig. 6.

Nr.	Text	Nr.	Text
1	Manometer	5	Horizontale Quecksilberdichtung
	Schenkel *A*	6	Vertikale „
	Schenkel *B*	7	Nebelkammermantel
2	Zur Ausdehnungskammer	8	Nebelkammer
3	Festes Quecksilbergefäss	9	Stempel
4	Bewegliches „		

von Röhren benutzten Dichtungen sind aus Fig. 5 (1) und Fig. 6 (5) und (6) ersichtlich. Die Verbindungen zwischen den Stahlrohren und dem System zur Durchführung der Expansion [(6) Fig. 4] waren verschweisst, um völlige Gasdichtigkeit des Vakuumsystems zu erzielen. Viele Quecksilberdichtungen wären allerdings vermeidbar gewesen, wenn wir Rohre verwendet hätten, die in den entsprechenden

Winkeln gebogen waren; da aber die aus der Zeichnung ersichtliche Ausführung leichter herzustellen war, haben wir sie verwendet.

Die Vakuumkammer (3) (Fig. 5) ist aus gutem Schmiedestahl. Sie wird am Boden und Deckel durch Gummidichtungen verschlossen,

Nr.	Text
1	Anfangslage der Kugel
2	Kugelauslösung
3	Reibungskissen
4	Kugellauf
5	Auslösungsgriff
6	Automatischer Türschliesser
7	Kugelschalthebel
8	Wickelungsschliesskontakt
9	Magnet
10	Magnet
11	Wickelungsöffnungskontakt
12	Kugelführung
13	Kugel, Schalthebel
14	Feder
15	Kugelpuffer
16	Kugeldämpfer
17	Kugelfang

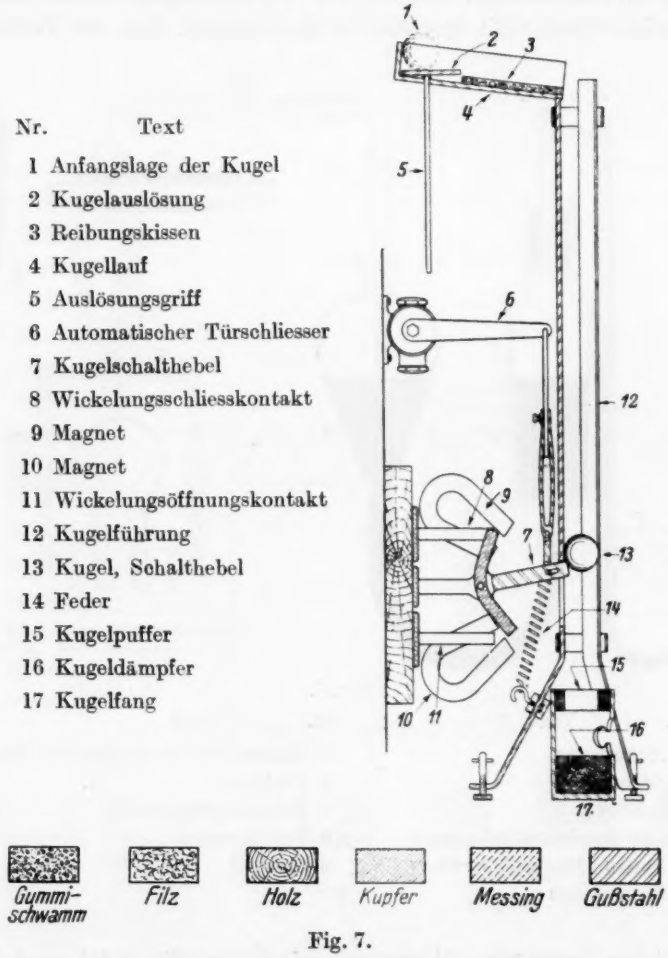


Fig. 7.

die ihrerseits durch Quecksilber abgedichtet sind. Ihr Volumen beträgt etwa 15 Liter. Sie wird bis zu einem Druck von 1·5 bis 2·5 mm evakuiert. Da das Volumen der hineinexpandierenden Luft um 175 cm^3 bei Atmosphärendruck ist, erreicht der Druck in der Vakuumkammer unmittelbar nach der Expansion niemals mehr als 15 mm. Daraus

ist ohne weiteres ersichtlich, dass der Wirkungsgrad des Expansionsmechanismus in diesem Apparat alle bisher hierfür verwendeten Apparate weit übertrifft.

Die Trocknungskammer (2) (Fig. 5) dient zum Schutz der „Hyvac"-Pumpe. Durch eine seitliche Öffnung kann man das Calciumchlorid, das zur Trocknung dient, oberflächlich betrachten. Vor einem plötzlichen Luftstoss wird es durch den Hahn geschützt, der über der Vakuumkammer angebracht ist und der vor jeder Expansion immer geschlossen wird.

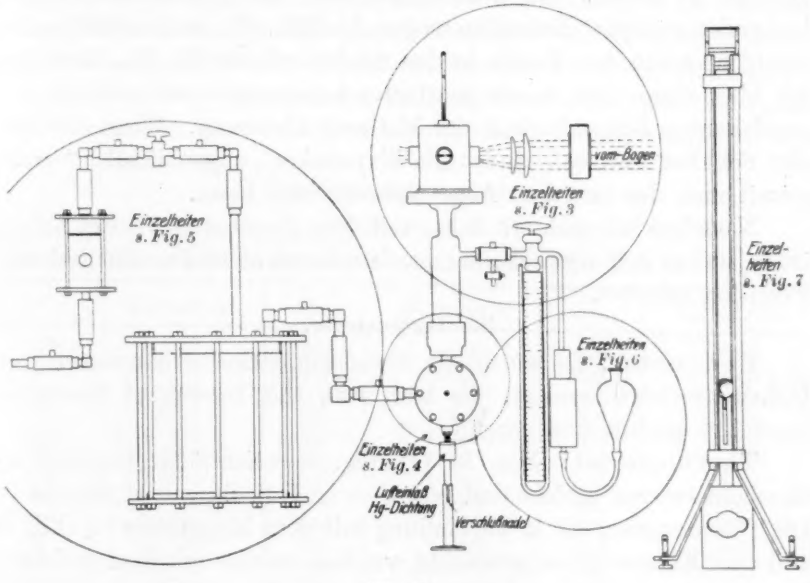


Fig. 8.

Die „Ballrinne" und die dazugehörige Einrichtung (vgl. Fig. 7) dienen zur Erzielung einer plötzlichen Expansion. Doch ist die Verzögerung nach Entsendung des Balls[1]) [durch Drehen der Auslösestange (5)] hinreichend, um dem Beobachter Zeit zur Vorbereitung zu geben, ehe die Expansion tatsächlich eintritt. Durch jede Vorrichtung zum Ballabwurf, die den Beobachter zwingt, gerade während der Expansion sich irgendwie zu bewegen, wird er an der Vornahme genauer Ablesungen gehindert.

[1]) Eine Stahlkugel im Gewicht von etwa 1 Pfund fällt ungefähr 60 cm tief.

Der Ball ist gerade bei Betätigung des Schalters zu sehen, durch den der Strom von Spule (9) auf Spule (7) in Fig. 4 umgeleitet wird. Schalter und Kontakte sind so angeordnet, dass die Zeit für die Umschaltung des Stromes von einer Spule zur anderen ihr Minimum erreicht. Durch richtiges Ausbalancieren der Spannungen zwischen Feder (14) und Türschliesser (6) kann eine hinreichende Verzögerung zugunsten der Spule (7) eingeschaltet werden, dass sie genügend Gelegenheit hat, den Kolben zuzustossen, und auf diese Weise möglichst viel Luft aus der Manipulationskammer in die Vakuumkammer zu lassen. Gegen diese Methode, den Kolben zu bewegen, bestanden zunächst Bedenken wegen der Zeit, die zur Ausbildung des elektromagnetischen Feldes in den Spulen erforderlich ist. Nachdem wir aber einige Zeit damit gearbeitet haben, sind wir von der ausgezeichneten Brauchbarkeit der Methode überzeugt. Wenn der Ball den Schalter anstösst, findet die Expansion „augenblicklich" statt, soweit man das mit dem Auge unterscheiden kann.

Nachdem wir mehrere Jahre mit dem Apparat gearbeitet haben, ist er jetzt so weit vervollkommnet, dass er mit nahezu mathematischer Präzision arbeitet.

Die Instrumente.

Barometer: Es wurde ein Standardquecksilberbarometer vom U.S.-Wetterbüro benutzt. Es war vom U.S.-Bureau of Standards besonders geeicht und geprüft.

Thermometer: Das in (1) Fig. 3 ersichtliche Quecksilberthermometer war geeicht und geprüft vom U.S.-Bureau of Standards. Die Thermometer, die in Verbindung mit dem Manometer (1) (Fig. 6) und dem Kathetometer gebraucht wurden, wurden mit dem geeichten Instrument verglichen und die entsprechenden Korrekturen angebracht.

Kathetometer: Das verwendete Kathetometer Nr. 0265 von der Société Gènevoise, war vom U.S.-Bureau of Standards geeicht und geprüft. Die Teilung der Skala gestattete eine Ablesung auf 0·05 mm genau. Es ruhte auf einem Zementunterbau, so dass das Gebiet der grössten Genauigkeit möglichst vorteilhaft ausgenutzt wurde. Bei Benutzung des Instruments zeigte es sich, dass zwei unabhängige Beobachter ihre Ablesungen immer wieder auf 0·05 mm zur Übereinstimmung bringen konnten, manchmal sogar zur exakten Übereinstimmung.

Cenco Hyvac-Pumpe: Diese Vakuumpumpe, die von der Central Scientific Co. in Chikago konstruiert und geliefert war, soll

ein Vakuum in der Grössenordnung eines Bars (0·00075 mm *Hg*) geben. Bei vorläufigen Versuchen herrschte im Vakuumsystem ein Druck von 1 bis 2 cm, aber vor den endgültigen Ablesungen wurde die Vakuumkammer bis zur Grenze der Leistungsfähigkeit der Pumpe evakuiert.

Die Genauigkeit sämtlicher geeichter Instrumente blieb dadurch gewährleistet, dass sie in eigenen Räumen untergebracht waren, zu denen wir allein Zutritt hatten.

Die Materialien.

Wasser: Destilliertes Wasser wurde aus alkalischer Permanganatlösung durch einen Zinnkühler erneut destilliert und die mittlere Fraktion, etwa die Hälfte des Destillats, für unsere Zwecke verwendet.

Quecksilber: Sogenanntes umdestilliertes Quecksilber wurde im HULETT-Apparat[1]) erneut unter vermindertem Druck destilliert.

Die Messungsergebnisse.

Tabelle 9.

Werte für die Expansion von Wasserdampf in Luft[2]).

Nr.	Expansion	Nr.	Expansion	Nr.	Expansion
318	1·2008	336	1·1959	354	1·2110
319	1·2034	337	1·2025	355	1·2044
320	1·1890	338	1·2009	356	1·2037
321	1·1954	339	1·2072	357	1·1972
322	1·1949	340	1·2130	358	1·2006
323	1·2075	341	1·1961	359	1·1968
324	1·2128	342	1·1949	360	1·2070
325	1·1989	343	1·1996	361	1·2032
326	1·1926	344	1·1998	362	1·2120
327	(1·1736)[3])	345	1·1895	363	1·1970
328	1·2053	346	1·1972	364	1·1974
329	(1·1726)[3])	347	1·1907	365	1·2033
330	(1·1735)[3])	348	1·2065	366	1·1931
331	1·1900	349	1·2110	367	1·2049
332	1·2167	350	1·1965	368	1·1949
333	1·2129	351	1·1873	369	1·1947
334	1·1962	352	1·1920		
335	1·2067	353	1·2054		

Mittel = 1·2006 ± 0·0007[4])

[1]) Bureau Mines Bull. **42**, 24. 1913. [2]) Die Zahl der Tropfen, die als Kriterium für den Tröpfchenpunkt zählten, schwankte zwischen 2 bis 10. [3]) Fällt nach CHAUVENET aus. [4]) Durch Anwendung der BESSELschen Formel $R_m = \pm 0{\cdot}6745 \sqrt{\frac{\Sigma v^2}{n(n-1)}}$, während der wahrscheinliche Fehler einer Einzelbeobachtung 0·0049 ist, entsprechend seiner Formel $R_s = \pm 0{\cdot}6745 \sqrt{\frac{\Sigma v^2}{(n-1)}}$. Die durchschnittliche Abweichung vom Mittelwert ist 0·0060.

Diskussion der in Tabelle 9 verzeichneten Werte für die Expansion.

Die Versuchszahlen, die zur Berechnung der Expansion verwendet wurden, waren erst nach genauer Eichung und Prüfung des Apparats gewonnen worden. Sobald wir aber sicher waren, reproduzierbare Werte zu bekommen, wurden sämtliche Versuchsdaten zur Berechnung der Expansionswerte herangezogen. Bei allen Bestimmungen wurde der Apparat mit gleicher Sorgfalt für eine Versuchsreihe vorbereitet und infolgedessen hatten wir von vornherein zu jeder Bestimmung das gleiche Zutrauen. Die Ausschaltung abweichender Versuchswerte nahmen wir nach dem Kriterium von CHAUVENET vor.

Als Schlussergebnis aller Bestimmungen ergab sich der Wert für die Expansion von Wasserdampf in Luft zu $1{\cdot}2006 \pm 0{\cdot}0007$. In Tabelle 10 sind die diesem Wert entsprechenden Zahlen für die Übersättigung und die erreichte Minimaltemperatur gegeben.

Tabelle 10.

Expansion	T_1	Übersättigung (S)	T_2
1·2006	293·1[1])	3·1	272·4
1·2006	298·1[2])	3·0	277·1

Wenn man den Wert 1·2006 mit dem von WILSON erhaltenen vergleicht (Tabelle 2 dieser Arbeit), so sieht man, dass sein Wert wenigstens 4·28% zu hoch ist. Viel grösser noch ist diese Unstimmigkeit in den entsprechenden Werten für die Übersättigung und die erreichte Minimaltemperatur. Sein Wert für die Übersättigung liegt mindestens 32·2% über dem wahren Wert, während sein Temperaturabfall mindestens 21·7% zu gross ist.

Wir glauben, dass die mit dem neuen Apparat erhaltenen Zahlen für sich selbst sprechen, und dass seine Verwendbarkeit zur Erforschung des noch unbekannten Feldes der gemischten Dämpfe überzeugend dargetan ist.

Um dem Leser ein eigenes Urteil über die auf die Versuche verwendete Sorgfalt zu ermöglichen, sei eine Seite aus dem Versuchsprotokoll wiedergegeben. Die normal gedruckten Zahlen sind unmittelbar während des Versuchs eingetragen, während die schräg gedruckten Ziffern das Ergebnis der auf den Versuchszahlen basierten Berechnungen sind.

[1]) Als Ausgangstemperatur im Laboratorium wird oft 20° C angegeben.
[2]) Die von uns gewählte Ausgangstemperatur war 25° C, welcher Wert der in der Nebelkammer herrschenden Temperatur sehr nahe entsprach.

Tabelle 11. Muster einer Protokollbuchseite.

Number	318	328	338	348	358
Date	Nov. 5, 1928	Nov. 19, 1928	Dec. 7, 1928	Dec. 15, 1928	Dec. 24, 1928
Time	3·00 P.M.	4·00 P.M.	4·30 P.M.	4·00 P.M.	3·00 P.M.
t_b	26·4	25·2	27·1	29·0	27·5
t_c	22·9	23·5	25·9	27·5	26·7
t_m	24·0	24·3	26·1	28·7	26·9
t_k	24·2	24·1	26·3	28·3	26·6
B_r	728·5	747·7	749·9	742·4	743·6
B_c	−·3	−·3	−·3	−·3	−·3
B_{ctd}	728·2	747·4	749·6	742·1	743·3
B_c^t	−3·13	−3·05	−3·31	−3·49	−3·33
B_{ctd}^t	725·07	744·35	746·29	738·61	739·97
B_c^{a+l}	+·10	+·10	+·10	+·10	+·10
B	725·17	744·45	746·39	738·71	740·07
W	20·94	21·71	25·06	27·54	26·27
P	−·80	−·75	−·70	−·50	−·40
C_A	963·20	965·55	965·75	965·55	954·55
C_B	844·25	841·30	843·90	842·80	834·40
C_D	118·95	124·25	121·85	122·75	120·15
C_c	+·02	+·02	+·02	+·02	+·02
C_{ctd}	118·97	124·27	121·87	122·77	120·17
M_c^t	−·52	−·55	−·58	0·64	−·59
M	118·45	123·72	121·29	122·13	119·58
$B-W+P$	703·43	721·99	720·63	710·67	713·40
$B-W-M$	585·78	599·02	600·04	589·04	594·22
Rain	+	+	+	+	+
Ratio	1·2008	1·2023	1·2009	1·2065	1·2006

Die Bezeichnungen in der ersten Spalte der Tabelle 11 haben folgende Bedeutung:

„Number" = Hinweis auf die Nummer des Versuchs.

t_b = Temperatur des Barometers.

t_c = Temperatur der Nebelkammer, gemessen durch Thermometer (1) auf Fig. 3.

t_m = Temperatur des Manometers.

t_k = Temperatur des Kathetometers.

B_r = Barometerablesung ohne irgendwelche Korrekturen.

B_c = Barometerkorrektur nach dem U.S.-Bureau of Standards.

$B_{ctd} = B_r + B_c$.

B_c^t = Korrektur für die Reduktion der Ablesung auf 0° C.

$B_{ctd}^t = B_{ctd} + B_c^t$.

B_c^{a+l} = Barometerkorrektur, entsprechend der Höhe und der geographischen Breite.

B = Vollkommen korrigierte Barometerablesung.

W = Wasserdampfdruck bei der Temperatur t_c.

P = Erforderlicher Druck, um den Schwimmer in seiner Anfangsstellung, knapp vor einer Expansion, im Quecksilber eingetaucht zu halten.

C_A = Kathetometerablesung der Quecksilbersäule im geschlossenen Manometerschenkel [Fig. 6 (A)].

C_B = Entsprechende Ablesung im offenen Manometerschenkel [Fig. 6 (B)].

$C_D = C_A - C_B$.

C_c = Temperatur- und Skalenkorrektion für die Kathetometerablesungen, den Angaben des U.S.-Bureau of Standards entsprechend.

$C_{ctd} = C_D - C_C$.

M_c^t = Temperaturkorrektion für die Quecksilbersäule des Manometers.

M = Vollständig korrigierte Manometerablesung.

$B - W + P$ = Korrigierter Anfangsdruck in der Nebelkammer.

$B - W - M$ = Korrigierter Enddruck in der Nebelkammer.

$$\text{Ratio} = \frac{\text{Endvolumen}}{\text{Anfangsvolumen}} = \frac{B - W + P}{B - W - M}.$$

Aus dieser Protokollbuchseite ist nun nicht nur das System ersichtlich, nach dem die Versuche aufgezeichnet wurden, sondern auch

die Verwendung der Korrekturen. Bei Verwendung irgendeines in der Literatur bisher beschriebenen Apparattyps hätte die Verwendung so genauer Korrekturen keinen Vorteil gehabt, da die Ungenauigkeiten durch undichte Stellen und Kriechen des Gummis an den Wänden grösser sind. Die Präzision hingegen, mit der der neue Apparattyp arbeitet, hat uns ermutigt, alle die in Tabelle 11 angegebenen Korrektionen zu berücksichtigen.

Ein Umstand ist im Zusammenhang mit diesem Problem in der Literatur viel diskutiert worden, und zwar ist dies die Zeit, die zur Wiederherstellung des thermischen Gleichgewichts in der Expansionskammer erforderlich ist[1]). Soweit die Manometerablesungen davon beeinflusst werden können, spielt dies nach unseren Erfahrungen keine Rolle[2]). Einige vorläufige Versuche zeigten, dass die Manometerablesungen (wenn vor der Ablesung an das Manometer geklopft wurde), ebensowohl 30 Sekunden nach einer Expansion oder 1 Stunde später vorgenommen werden konnten, ohne dass sie voneinander abwichen, wenn die Laboratoriumstemperatur sich nicht merklich änderte. Es müssen demnach die in der Literatur so oft erwähnten Druckänderungen unmittelbar nach einer Expansion auf anderen Ursachen beruhen, als meist angenommen wird.

Zusammenfassung.

1. Die allgemeine Theorie der Nebelkernbildung bei der Kondensation von Dämpfen wurde erörtert und eine Übersicht über die aufeinanderfolgenden Stadien der Niederschlagsbildung gegeben.

2. Die auf diesem Gebiet von anderen Forschern erhaltenen Ergebnisse wurden in Tabellen eingehend und übersichtlich angeordnet.

3. Die bei der Untersuchung gemischter Dämpfe möglicherweise erzielten Erkenntnisse wurden kurz besprochen.

4. Eine neue Form eines Nebelkondensationsapparats wurde eingehend beschrieben.

5. Die Expansion von Wasser in nicht ionisierter staubfreier Luft wurde neu bestimmt. 50 Bestimmungen ergaben im Durchschnitt $1{\cdot}2006 \pm 0{\cdot}0007$. Dieser Wert tritt an die Stelle des von Wilson angegebenen von 1·252.

[1]) Barus, Carnegie Inst. publ., Report Nr. 62, 53 bis 65. 1907. Physical Review **240, 383 bis 389. 1907.** Laby, Phil. Trans. A **208**, 445 bis 474. 1908. Chapman, Physical Review **30**, 516 bis 64. 1911. Millikan, Philos. Mag. **19**, 214. 1910.
[2]) Als Bestätigung vgl. Millikan, loc. cit.

Herrn Dr. G. A. Abbott, Leiter der Abteilung für Chemie an der Universität von Nord-Dakota, sind wir für sein reges Interesse an unserer Arbeit und seine stets bereite Hilfe zu grossem Dank verpflichtet.

Zahlreiche Kollegen, die während der Versuche in verschiedenartigster Weise mitwirkten, möchten wir hier dankend erwähnen.

Bei Erwähnung der Mechanikerarbeit können wir Herrn W. D. Baird von der Grand Forks Foundry gar nicht genug rühmen. Seine sorgfältige und vortreffliche Arbeit bei der Herstellung aller Apparatteile hat mit als einer der wertvollsten Faktoren zum Erfolg der Untersuchung beigetragen.

Bemerkungen zur adiabatischen Calorimetrie. I.

Bei Temperaturänderungen in der Grössenordnung von 1°.

Unter Mitberücksichtigung von früheren Arbeiten[1]) zusammengestellt

von

E. Lange und E. O. Rounsefell.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 6. 29.)

Zusammenfassende Inhaltsübersicht.

Es werden einige im Anschluss an frühere Arbeiten[1]) gewonnene Erfahrungen und vorgenommene methodische Verbesserungen beschrieben. Die Darstellung betrifft:

1. Die Temperaturmessungen mittels in 0·01° und in 0·001° geteilter Quecksilberthermometer.
2. Einen Glaskapillarheizer mit angeschmolzenem Schutzgitter.
3. Eine an eine Normaluhr angeschlossene Heizzeitmessvorrichtung mit einer dreipoligen Glasrohrquecksilberwippe.
4. Einen elektrischen Geschwindigkeitsregler für die Konstanthaltung der Innenrührung.
5. Erfahrungen über die erreichbare Güte der Adiabatik.
6. Bemerkungen über denkbare calorimetrische Störungen durch Verdampfungs- oder Kondensationseffekte, hervorgerufen durch Dampfdruckänderungen infolge von Konzentrationsänderungen, Adsorptionserscheinungen und von Temperaturänderungen.
7. Einige vergleichende Bemerkungen über die nichtisotherme und die sogenannte isotherme adiabatische Calorimetrie mit dem Ergebnis, dass die gegen die erstere erhobenen Bedenken nicht anerkannt werden können.

Zur möglichst genauen Messung von Lösungs- und Verdünnungswärmen sind im unterzeichneten Laboratorium im Laufe der letzten Jahre eine Reihe von methodischen Einzelfragen bearbeitet worden, über die in verschiedenen Veröffentlichungen[1]) berichtet worden ist.

---

[1]) J. Wüst und E. Lange, Z. physikal. Chem. **116**, 161. 1925. Weiter zitiert als (I). E. Lange und F. Dürr, Z. physikal. Chem. **118**, 129. 1925. Z. Elektrochem. **32**, 85. 1926. Z. physikal. Chem. **121**, 361. 1926 (II). E. Lange und R. M. Fuoss, Z. physikal. Chem. **125**, 431. 1927. E. Lange und A. Eichler, Z. physikal. Chem. **129**, 285. 1927 (III). E. Lange und E. Schwartz, Z. physikal. Chem. **133**, 129. 1928 (IV). E. Lange, Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie, Bd. 19, Heft 6. 1928 (V).

Zur Erhöhung der Messgenauigkeit von Wärmetönungen mit Temperaturänderungen von rund 1° wurden in der letzten Zeit einige Verbesserungen ausgearbeitet, die eine möglichst genaue Festlegung der wichtigsten calorimetrischen und elektrischen Grunddaten, und zwar durch Ausschaltung oder Verminderung von Fehlerquellen betreffen. Soweit sie für andere calorimetrische Arbeiten vielleicht etwas Interesse bieten können, möge hierüber im folgenden kurz das Wesentliche mitgeteilt werden[1]).

1. Was zunächst die Messung vorkommender Temperaturdifferenzen in der Grössenordnung von 1° mit Hilfe von in 0·01° geteilten Quecksilberthermometern anbelangt, so hat sich bei konstant gehaltener Temperatur des Quecksilberfadens unter den gegebenen Versuchsbedingungen die Messgenauigkeit von ΔT auch bei Mikroskopablesungen nicht über 0·001° steigern lassen. Auch mit einem vorübergehend verwendeten, in 0·001° geteilten BECKMANN-Thermometer liessen sich Temperaturdifferenzen von 0·5° nicht wesentlich genauer bestimmen. Nach wie vor hat es sich aber als sehr wichtig gezeigt, das Thermometer vor jeder Ablesung mit einer gut wirkenden elektrischen Klopfvorrichtung (ein Gummistopfen an einem 20 cm langen Hebelarm) 20 Sekunden lang zu klopfen.

2. Die Eichung der auftretenden Temperaturdifferenzen durch Zufuhr von elektrisch erzeugter Wärme setzt die Verwendung eines möglichst trägheitslosen Heizers von einwandfreier Isolation gegen die umgebende Elektrolytlösung und von definiertem Widerstand in kaltem und heissem Zustand voraus. Der schon früher einmal beschriebene Glaskapillarheizer (IV) (Fig. 1) hat sich in jeder Hinsicht bewährt, zumal seine mechanische Festigkeit durch ein einfaches Gitter von dünnen Glasstäben erhöht worden ist[2]), das die den Konstantanheizdraht einschliessenden Glaskapillaren umgibt. Die häufig ausgeführten Widerstandsbestimmungen ergaben z. B. bei einem solchen Heizer eine konstante Ohmzahl von 34·877 mit $\pm$ 0·001 Ohm maximalen Schwankungen. Der Unterschied zwischen dem Widerstand im kalten Zustand und während der Heizung mit 0·5 Amp. war kleiner, als der in diesem Falle etwa 0·5‰ betragende maximale Messfehler.

[1]) Wegen weiterer calorimetrischer Literatur vgl. vor allem das vor kurzem erschienene umfassende Werk von A. EUCKEN, Energie- und Wärmeinhalt (Handb. d. Exp.-Phys. VIII, I. Teil. 1929). [2]) Ein solcher Heizer kann von der Firma Dr. Bender & Dr. Hobein, München, gebrauchsfertig bezogen werden.

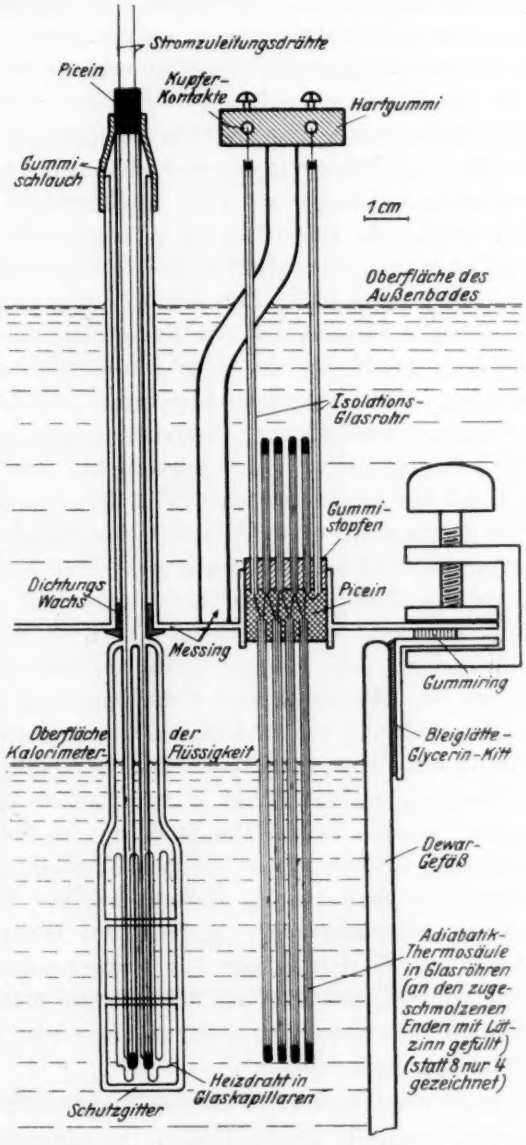


Fig. 1. Anordnung von Glaskapillarheizer und Adiabatikthermosäule auf dem Calorimeterdeckel.

3. Zur genauen Messung der Heizzeit wurden bisher Stoppuhren mit einer $^1/_{50}$-Sekunden-Teilung verwendet. Um sie einwandfrei gebrauchen zu können, waren allerdings infolge der beobachteten Fehlerquellen [Temperaturabhängigkeit (III), Abhängigkeit der Geschwindigkeit davon, ob die Uhr frisch aufgezogen ist oder nicht, Stoppfehler usw.] ziemlich umfangreiche Kontrollmassnahmen erforderlich. Infolgedessen wurde die Zeitmessung durch elektrischen Anschluss der Heizstromumschaltanlage an eine astronomisch kontrollierte Normaluhr[1]) verbessert. Diese Uhr ist so eingerichtet, dass sie abwechselnd 1 Sekunde lang einen elektrischen Kontakt geschlossen und dann 1 Sekunde lang offen hält. Der Beginn dieses Geschlossenseins wird zum selbsttätigen Einschalten oder Ausschalten des Heizstromes verwendet, so dass die Heizzeiten stets ganze, gerade Zahlen von Sekunden betragen. Die verwendete Apparatur schliesst sich an die schon früher einmal beschriebene Heizstrom- und Uhrenauslösevorrichtung (IV) an, wie aus der Fig. 2 hervorgeht. Bei der Stellung 1 des Schalters II ist die Auslösevorrichtung in der ursprünglichen einfachen Weise zu gebrauchen, wo die Heizzeit bloss durch die Stoppuhr gemessen werden kann. Eine Änderung gegenüber früher liegt nur insofern vor, als die offenen Quecksilberkontakte zur Umschaltung des Heizstromes vom Ersatzwiderstand auf den Heizer und umgekehrt durch eine dreipolige, mit Edelgas gefüllte Glasrohrquecksilberwippe QW ersetzt ist. Hierdurch sind Verschmutzungen der Quecksilberkontakte, Entwicklung von schädlichen Quecksilberdämpfen und Verspritzen des Quecksilbers vermieden. Die Betätigung der Wippe erfolgt durch Drehung um die Achse A, was mittels eines Doppelsolenoids ausgelöst werden kann. Die Drehung des halbkreisförmig gebogenen Glasrohres entlang seinem eigenen Kreisumfang hat praktisch trägheitslose Umschaltung des Heizstromes zur Folge. Eventuell (in der Grössenordnung von $^1/_{100}$ Sekunde) vorhandenes restliches Nachhinken würde sich infolge der weitgehenden Symmetrie im Bau sowohl beim Einschalten als auch beim Ausschalten des Stromes gleich stark auswirken, also in der zu messenden Zeitdifferenz praktisch vollkommen herausfallen.

Durch Umlegen des Schalters II auf Stellung 2 wird die Auslösevorrichtung an die Normaluhr angeschlossen. Die Einschaltung erfolgt

[1]) Der Fabrik für mathematische Apparate Cl. Riefler, München, sagen wir auch an dieser Stelle für das erwiesene freundliche Entgegenkommen besten Dank.

jetzt äusserlich in ganz ähnlicher Weise wie vorher durch Betätigung der Kontaktknöpfe E oder H, die mechanisch, aber elektrisch isoliert,

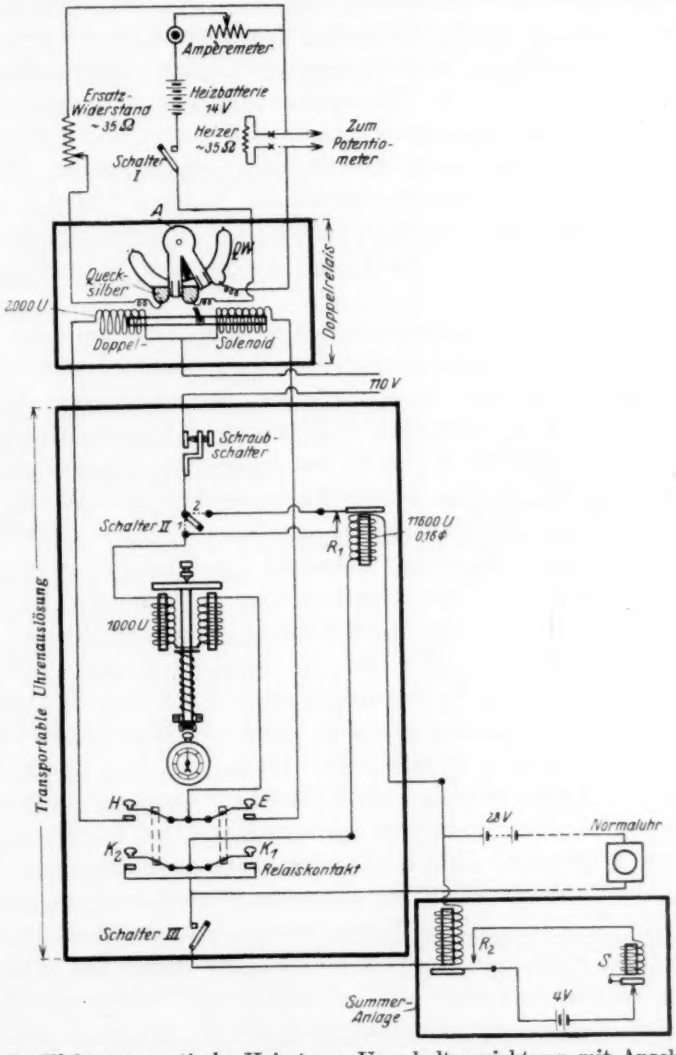


Fig. 2. Elektromagnetische Heizstrom-Umschaltvorrichtung mit Anschluss an eine Normaluhr.

mit den darunter befindlichen parallel geschalteten Relaiskontakten K_1 bzw. K_2 verbunden sind. Erfolgt dieses Einschalten einige Zehntel Sekunden früher, bevor die Normaluhr den elektrischen Kontakt für

1 Sekunde schliesst, so wird zu Beginn dieses Stromschlusses das Relais R_1 von der Normaluhr aus betätigt und erst damit eigentlich die Heizstromauslösevorrichtung ausgelöst. Die Kontakte E bzw. H werden erst einige Zehntel Sekunden später wieder losgelassen. Damit man den Zeitpunkt des Niederdrückens von E bzw. H beim Einschalten oder beim Ausschalten des Heizstromes richtig, d. h. in der stromlosen Periode der Normaluhr wählen kann, wird vorher durch Schalter III das Relais R_2 an den Normaluhrstromkreis angeschlossen, mit dessen Hilfe die Stromschlussperioden durch den Summer S hörbar gemacht werden. Die gleichzeitig wie gewöhnlich ein- und ausgeschaltete Stoppuhr dient dann nur zur Festlegung der geraden Sekundenzahl der Heizzeit.

4. Ausser diesen Hilfsmitteln zur genauen Festlegung der Grunddaten mögen noch einige Einzelheiten kurz beschrieben werden, die die Ausschaltung von calorimetrischen Störungsquellen betreffen. Hierher gehört z. B. ein kleiner elektrischer Geschwindigkeitsregler[1]), mit dem die Drehzahl des rotierenden Innenrührers weitgehend konstant gehalten werden kann, so dass auch die im Calorimeter entwickelte Rührenergie in der Vor- und Nachperiode eines Versuchs genügende Konstanz aufweist. Das Prinzip besteht einfach darin, dass von dem die Innenrührung betätigenden Kleinmotor gleichzeitig ein damit starr (aber isoliert) gekoppelter kleiner Zentrifugalregler angetrieben wird, der bei Erreichung einer bestimmten Mindestdrehzahl zu einer Berührung eines durch eine Schraube verstellbaren Schleifkontaktes mit einer durch die Zentrifugalkraft axial verschobenen runden Metallscheibe führt (Fig. 3). Dadurch wird parallel zum Kleinmotor ein entsprechender Widerstand eingeschaltet. Befindet sich nun im Stromkreis vor dem Motor und dem dazu parallel liegenden Widerstand noch ein zweiter Widerstand passender Grösse, so wird durch die Einschaltung des ersten Widerstands die Spannung und damit die Drehzahl des Motors vermindert: der Zentrifugalregler geht zurück, öffnet den Kontakt und schaltet damit den Widerstand aus. In Wirklichkeit stellt sich bei richtig arbeitender Apparatur ein stationärer Zustand ein, der sowohl bei den im Stadtnetz häufig vorkommenden Spannungsschwankungen als auch bei Belastungsände-

[1]) Die Firma Böhm und Wiedemann, München, die uns die Uhrenauslösung, das Quecksilberdoppelrelais und den mit dem Kleinmotor gekoppelten elektrischen Geschwindigkeitsregler nach unseren Angaben angefertigt hat, hat sich bereit erklärt, diese Apparate bei Bedarf auch für andere Interessenten herzustellen.

rungen eine Geschwindigkeitskonstanz bis auf weniger als 1% Schwankungen gewährleistet[1]). Willkürliche Änderungen der Geschwindigkeit können durch Verschiebung des Schleifkontaktes vorgenommen werden. Die unten graphisch veranschaulichten konstanten Temperaturgänge (Fig. 4) zeigen, wie gut die dafür massgebende Konstanz der Rührenergie erreicht werden kann.

5. Eine andere bekannte Quelle störender Wärmeeffekte hängt mit dem Wärmeaustausch zwischen dem Calorimeterinhalt und seiner Umgebung eng zusammen. Diese Störungen sind natürlich um so grösser, je grösser die Temperaturdifferenzen zwischen dem Calorimeter und seiner Umgebung sind. Würden sie nur auf blosser Wärmeleitung oder Strahlung beruhen, so wäre eine vollkommene Symmetrie der Wärmeleitungskonstanten $\frac{d\Delta T}{\Delta T \cdot \mathrm{Min}}$ bei aussen höherer und aussen tieferer Temperatur zu erwarten. Tatsächlich spielen aber bei wässerigen Lösungen auch Kondensations- und Verdampfungseffekte eine Rolle, und zwar vor allem dann,

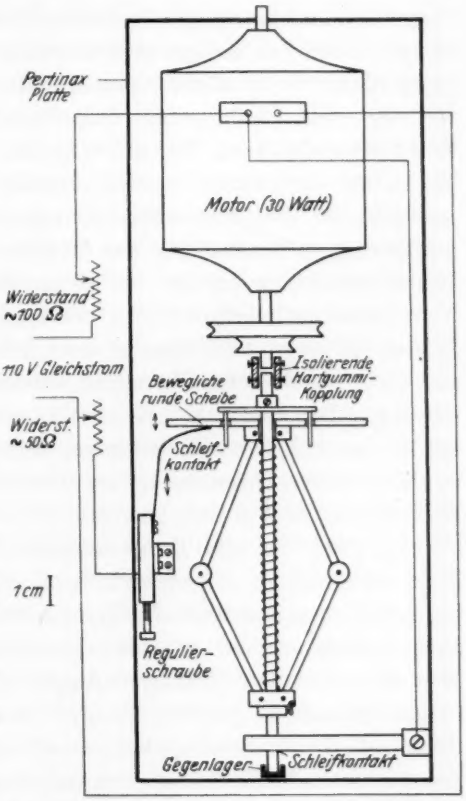


Fig. 3. Elektrische Geschwindigkeitsregulierung mittels Zentrifugalregler.

[1]) Eine Verbesserung des schon früher (I, S. 172) angewandten Prinzips durch Einführung elektrischer „Bremsung". Es kann wohl sein, dass diese elektrische Geschwindigkeitsreglung in der Technik schon bekannt ist und verwendet wird; uns schien es aber angebracht, dieses einfache und bewährte Hilfsmittel an dieser Stelle etwas ausführlicher zu beschreiben, da es in der dem Physikochemiker zugänglichen Literatur wohl noch nicht erwähnt ist und für manche Zwecke gute Dienste leisten dürfte.

wenn die Aussentemperatur niedriger als die der Calorimeterflüssigkeit ist. Denn in diesem Falle kondensiert sich aus der mit der wärmeren Calorimeterflüssigkeit im Gleichgewicht befindlichen, wasserdampfgesättigten Luft am kälteren Calorimeterdeckel Wasser und muss demzufolge dauernd durch verdampfendes Wasser nachgeliefert werden. Der damit verbundene Wärmeeffekt bewirkt, dass die gesamte Wärmeleitungskonstante bei aussen tieferer Temperatur etwas grösser ist, als wenn die Temperatur aussen höher ist[1]). Ohne Berücksichtigung dieser Unsymmetrie der Konstanten sind Korrekturen, wie sie bei der nichtadiabatischen Calorimetrie notwendig sind, nicht ganz exakt durchführbar. Daher ist in der adiabatischen Calorimetrie das Bestreben entwickelt worden, solche Korrekturen durch möglichst weitgehende Temperaturgleichheit praktisch überhaupt zu vermeiden. Die jeweilige Einstellung der Temperatur des Aussenbades auf die Innentemperatur erfolgt bei dem hier verwendeten adiabatischen Calorimeter, wie schon früher erwähnt (I), durch Zugabe kalten oder heissen Wassers, und zwar sowohl durch fein regulierbare Glashähne als auch durch schnell verschliessbare Zuleitungen grösseren Querschnitts. Die Güte der Adiabatik wird mittels einer ebenfalls (IV) schon beschriebenen achtfachen Eisenkonstantanthermosäule kontrolliert, deren Anordnung im Deckel des Calorimeters aus Fig. 1 hervorgeht. In der Zeit vor und nach einer Aufheizung oder Wärmetönung lässt sich die Temperaturgleichheit leicht bis auf $\pm 0{\cdot}0025°$ aufrecht erhalten. Bei elektrischen Aufheizungen zwecks Wasserwertbestimmungen gestattet die Feineinstellung des Warmwasserzuflusses zum Aussenbad, die Adiabatik praktisch ebenso genau einzuhalten. Nur bei schnellen Wärmetönungen treten vorübergehend während einiger Sekunden grössere Temperaturdifferenzen (0·1° bis 0·2°) auf, deren möglicher Störungseinfluss sich aber leicht durch entsprechende kompensierende Temperaturveränderung nach der entgegengesetzten Seite beheben lässt. Legt man eine gemessene mittlere Wärmeleitungskonstante $\frac{d\Delta T}{\Delta T}$ pro Minute von 0·01° zugrunde, so lässt sich errechnen, dass bei einer Wärmetönung von etwa 1·5° die gesamte Störung bei gutem Arbeiten kleiner als $0{\cdot}1‰$ ist.

6. Trotz guter Adiabatik sind aber infolge von Verdampfungs- oder Kondensationseffekten noch eine Reihe anderer calori-

[1]) Vgl. z. B. auch Th. W. Richards und L. L. Burger, J. Amer. Chem. Soc. **32**, 449. 1910.

metrischer Störungen denkbar. Sie hängen einmal mit dem bei der Messung von grösseren Lösungswärmen auftretenden Konzentrationsänderungen zusammen, sofern mit diesen merkliche Dampfdruckverminderungen verbunden sind. Berechnet man z. B. den Effekt für einen ungünstigen Fall einer Auflösung von 12 g *NaCl* in 250 g Wasser aus der Dampfdruckerniedrigung von rund $^1/_2$ mm *Hg* bei 25°, so folgt daraus eine durch die Kondensation des Wassers in der Lösung hervorgerufene Temperaturerhöhung von $+0{\cdot}0001°$. Dieser Wert kann natürlich mit den Quecksilberthermometern überhaupt nicht beobachtet werden.

In gleicher Richtung würden unter Umständen Störungen durch Kondensations- oder Verdampfungseffekte liegen, die damit zusammenhängen könnten, dass die im Luftraum des Calorimeterinnern befindlichen Glas- und Metalloberflächen in der gesättigten Wasserdampfatmosphäre mit einer Adsorptionshaut von Wasser überzogen sein dürften. Allerdings sind dadurch Störungen nur dann zu erwarten, wenn sich auf dieser Adsorptionshaut im Laufe des Versuchs weitere Mengen von Wasser niederschlagen oder davon abgegeben werden. Je nach den relativen Dampfdruckänderungen der Lösung und der Adsorptionshaut kann der Sinn eines so hervorgerufenen Übergangs von Wasser zwischen beiden Kondensaten positiv oder negativ sein. Manche Beobachtungen scheinen für das Vorhandensein solcher Effekte zu sprechen. So B. liegt vielleicht hier die Erklärung für die Tatsache, dass man bisweilen unmittelbar nach dem Neueinbau des Calorimeters unregelmässige und zum Teil negative Temperaturgänge beobachten kann. Am besten ist es, solche Störungen nach Möglichkeit überhaupt zu umgehen, indem man z. B. mit dem Beginn der Messungen einige Zeit wartet, bis im Innern der „thermische Angleich" vollzogen ist. Ausserdem können sie erfahrungsgemäss auch durch Überziehen der betreffenden, nicht in die Flüssigkeit tauchenden Glas- oder Metalloberflächen mit einer dünnen Schicht reiner Vaseline weitgehend vermindert werden.

Schliesslich könnten störende Verdampfungs- oder Kondensationseffekte in der nichtisothermen adiabatischen Calorimetrie auch dadurch bedingt sein, dass bei grösseren Wärmetönungen merkliche Temperaturänderungen der Calorimeterflüssigkeit und damit gewisse Dampfdruckänderungen verbunden sein können. So würde z. B. eine bei 25° gemessene Lösungswärme mit einer Temperaturänderung von $\pm 2°$ eine Dampfdruckänderung von rund ± 2 mm *Hg* zur Folge

haben. Das bedeutet, dass in dem rund 100 cm^3 betragenden Luftraum über der Calorimeterflüssigkeit eine Wassermenge von 1:70000 Mol durch Verdampfung nachgeliefert werden muss oder durch Kondensation verschwindet. Die damit verbundene Verdampfungswärme von rund $\mp 0{\cdot}1$ cal ruft zwar bei einer Wärmekapazität von rund 270 cal/Grad eine Verminderung der Temperaturänderung um $0{\cdot}0004°$ hervor, was vielleicht am Thermometer eben noch beobachtet werden könnte. Da jedoch in der anschliessenden Wasserwertbestimmung sowohl nach negativen als auch nach positiven Reaktionen der Verdampfungseffekt sich in einer entsprechenden Vergrösserung des Wasserwertes bemerkbar machen würde und somit bei der Berechnung der wahren Wärmetönung aus beobachteter Temperaturdifferenz und gemessenem Wasserwert gerade herausfällt, kann man in dieser Hinsicht selbst bei der Messung relativ grosser Wärmetönungen keine Fehlerquelle erblicken.

Wenn also aus dem vorhergehenden folgt, dass die über die reine Wärmeleitung und Strahlung sich überlagernden Kondensations- und Verdampfungserscheinungen praktisch vernachlässigt werden können, so erkennt man doch zugleich, dass in der adiabatischen Calorimetrie[1]) die Verwendung von Dewargefässen, bei denen der grössere Teil der Flüssigkeitsoberfläche gegen die Umgebung von einem Vakuummantel getrennt ist, manche Vorteile gegenüber Calorimetern mit einem Luftmantel zwischen den ineinander gesetzten Bechern bieten kann. Bei ersteren ist nicht nur die reine Wärmeleitungskonstante merklich verringert, sondern es sind auch das Luftvolumen und die für ev. auftretende Adsorption massgebenden Oberflächen kleiner. Ob der von Th. W. Richards und F. T. Gucker[2]) eingeführte Luftabschluss des inneren Calorimeterbechers allen diesbezüglichen Ansprüchen genügt, ist von uns nicht untersucht worden. Der gegen die Dewar-Gefässe bisweilen erhobene Einwand einer gewissen thermischen Trägheit der inneren Glaswandung zwischen Calorimeterflüssigkeit und Calorimeterdeckel spielt nach unseren Erfahrungen wenigstens in der adiabatischen Calorimetrie[1]) angesichts der übrigen, im System noch vorhandenen Trägheitsquellen (z. B. in den Thermometern) keine ausschlaggebende Rolle. Diese Trägheit ist von uns bisher nicht störend empfunden worden. Erwähnt sei noch, dass sich

[1]) Auch W. A. Roth, kommt bez. der adiabatischen Calorimetrie zum selben Schluss. Z. Elektrochem. **35**, 298. 1929. [2]) Th. W. Richards und F. T. Gucker, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 1890. 1925.

zum wasserdichten Einkitten der unversilberten DEWAR-Gefässe in den zum Aufsetzen des Calorimeterdeckels mit einem Flansch versehenen Messingring Bleiglätte-Glycerinkitt besser als „Picein" bewährt hat, da der Rand des DEWAR-Gefässes beim Einbau besser nicht erwärmt wird.

7. Im Anschluss an die vorausgehenden Einzelheiten mögen im folgenden noch einige allgemeine Bemerkungen über den Unterschied zwischen der nichtisothermen und der sogenannten isothermen adiabatischen Calorimetrie angefügt werden. Das Prinzip der ersteren, das schon häufig beschrieben worden ist (I, V), besteht bekanntlich darin, dass die auftretenden Reaktionswärmen nicht kompensiert werden, sondern sich in einer Temperaturänderung des Systems auswirken, wobei natürlich die Temperatur des Aussenbades zur Vermeidung von Wärmeleitungseffekten in jedem Augenblick gleich der Innentemperatur gehalten wird. Der für diese Temperaturänderung $T_A \rightarrow T_E$ massgebende Wasserwert W des gesamten Systems wird unmittelbar anschliessend empirisch durch elektrische Aufheizung im selben Temperaturintervall $T_E \rightarrow T_A$ bei negativen, $T_A \rightarrow T_E$ bei positiven Wärmetönungen[1]) bestimmt und kann gegebenenfalls zur Kontrolle beliebig oft wiederholt werden. Die bei der Reaktion und bei der Wasserwertbestimmung auftretenden Temperaturdifferenzen werden durch Extrapolation der durch die dauernde Rührenergie bedingten geringen Temperaturerhöhung, des sogenannten Vor-, Zwischen- und Endganges auf die entsprechenden mittleren Zeitpunkte bestimmt, wie aus dem in der Fig. 4 graphisch dargestellten Beispiel einer negativen Wärmetönung mit anschliessender Wasserwertbestimmung hervorgeht. Man sieht daraus, wie gut diese Konstanz der Temperaturgänge vor und nach der Reaktion ist, und dass die auftretende Temperaturdifferenz durch die Extrapolation bis auf etwa 0·001° genau angegeben werden kann. Wegen der guten dauernden Adiabatik sind Korrekturen für Strahlung oder für Wärmeleitung überhaupt nicht notwendig[2]), ausserdem fallen alle unter Um-

[1]) Den in dieser Hinsicht ausgesprochenen kritischen Bemerkungen von E. COHEN (Z. physikal. Chem. **139**, 336. 1928) liegt vielleicht ein Missverständnis zugrunde. [2]) Auch die Bemerkung von A. EUCKEN (Handb. d. Exp.-Phys. VIII, 1. Teil, S. 46, Anm. 3) dürfte wohl auf einem Missverständnis beruhen, da ja während des nur von der entwickelten Rührenergie herrührenden Ganges ein Wärmeaustausch mit der Umgebung infolge der auf $\pm$ 0·0025° genauen Adiabatik vollkommen ausgeschaltet ist.

ständen vorhandenen Thermometerfehler heraus[1]). Die auf diese Weise über 1° gemessenen Wasserwerte einer Calorimeterfüllung stimmen auf $\pm 1^0/_{00}$ überein; die Reproduzierbarkeit der gemessenen Wärmetönungen ist etwa ebenso gross. Eine Kenntnis der einzelnen spezifischen Wärmen der Lösung und der Wärmekapazität des Calorimeters allein ist völlig überflüssig[1]). Umgekehrt ist es vielmehr möglich, aus den gemessenen Wasserwerten nach Abzug des empirisch bestimmbaren Wasserwerts des Calorimeters allein die spezifischen Wärmen der Lösung zu berechnen (II, IV). Da man aus irgendwelchen Gründen die Frage aufwerfen könnte, ob der bei schnelleren Reaktionen massgebende Wasserwert des Innensystems derselbe ist wie der, den

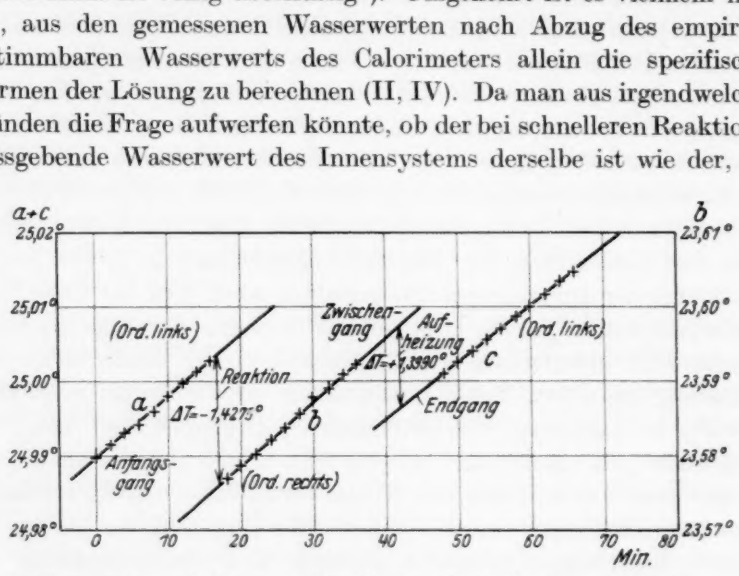


Fig. 4. Temperaturverlauf vor und nach einer Reaktion bzw. einem Wasserwert (Aufheizung). Ordinaten sind als a, b, c gezeichnet.

man bei der etwas langsameren elektrischen Aufheizung nachträglich empirisch bestimmt, wurde in besonderen Versuchen geprüft, ob die Wasserwerte im selben Temperaturintervall unabhängig von der Stromstärke und der Heizzeit sich immer als gleich gross ergeben. Die Versuche zeigten innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen vollkommene Gleichheit der Resultate.

Im Gegensatz zu dieser nichtisothermen steht die isotherme adiabatische Calorimetrie, bei der im Idealfall die auftretenden Wärmetönungen durch genau gleich grosse, messbare Wärmemengen entgegengesetzten Vorzeichens kompensiert werden, so dass also überhaupt keine Temperaturänderungen auftreten. Die Adiabatik würde sich in diesem Falle sehr leicht durch dauernde konstante Aussen-

[1]) Siehe Anm. 1 S. 361.

temperatur aufrecht erhalten lassen. Bekanntlich lässt sich dieser Idealfall aus mehreren Gründen nur annähernd erreichen, denn erstens ist praktisch nur eine negative Wärmetönung, und zwar durch Zuführung elektrischer Energie ohne weitere Umstände[1]) zu kompensieren, und zweitens ist es praktisch kaum möglich, während der Kompensation wirklich völlige Temperaturkonstanz zu erzielen. Will man also das Messresultat frei von Störungen durch Wärmezufuhr von aussen erhalten, so muss man entweder doch die Aussenbadtemperatur im Sinne der variierten Innentemperatur verändern, oder man muss bei konstant gehaltener Aussentemperatur anstreben, den Reaktionsverlauf und die Kompensation so zu regulieren, dass sich die Innentemperatur wenigstens im Mittel möglichst wenig von dem Wert der Aussentemperatur entfernt. Dieses Verfahren, das z. B. von COHEN angewandt und ausführlich beschrieben[2]) worden ist, hat unter Umständen zur Folge, dass sich der ganze Versuch über ziemlich lange Zeit (30 Minuten) erstreckt, und dass daher für diese ganze Zeit schliesslich doch Strahlungskorrekturen für eine durchschnittliche Temperaturdifferenz von $\pm 0{\cdot}1°$ berücksichtigt werden müssen.

Vergleichen wir somit die nichtisotherme mit der isothermen adiabatischen Calorimetrie, so sehen wir, dass die oben erwähnten denkbaren Kondensationsstörungen infolge von Konzentrationsänderungen in beiden Fällen auftreten, tatsächlich aber im allgemeinen vernachlässigt werden können. Die bei nichtisothermen Arbeiten vorkommenden Kondensationseffekte durch Dampfdruckänderungen infolge von Temperaturänderungen sind zwar im praktischen isothermen Fall sicher noch kleiner, sie spielen aber, wie oben gezeigt ist, auch im nichtisothermen Fall tatsächlich überhaupt keine Rolle. Und was endlich die Fehlerquellen durch Wärmeaustausch mit der Umgebung infolge unvollkommener Adiabatik anbelangt, so sind sie, wenigstens wenn man etwa einen typischen Versuchsverlauf nach COHEN mit einem nach der von uns angewandten nichtisothermen Methode ausgeführten Versuch vergleicht und die erwähnten, unter Umständen vorkommenden Unsymmetrien in den Wärmeleitungskonstanten berücksichtigt, aller Wahrscheinlichkeit nach im letzteren Fall noch geringer. Wir glauben daher, dass kein Grund zu den Bedenken gegen die bei uns angewandte Methode besteht, wie sie

[1]) Vgl. dazu einen unter Umständen gangbaren Weg bei H. v. WARTENBERG und B. LERNER-STEINBERG, Z. physikal. Chem. **122**, 113. 1926. [2]) Z. physikal. Chem. **139**, 286. 1928.

E. COHEN und J. KOOY in einer vor einiger Zeit erschienenen Arbeit[1]) erhoben haben.

Zu dieser Arbeit wurden einige von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft Herrn Prof. Dr. K. FAJANS zur Verfügung gestellte Apparate benutzt, für deren freundliche Überlassung hiermit bestens gedankt sei.

---

[1]) Ein weiteres Bedenken gegen unsere Methodik haben E. COHEN und J. KOOY in ihrer Arbeit (a. a. O., S. 335) in der Richtung geäussert, dass wir die Lösungswärme des *KCl* mit 5 g Salz bestimmt haben, und dass daher der Fehler bei der Umrechnung auf 1 Mol mit 15 multipliziert werde. Hierzu möchten wir sagen, dass nach unserem Dafürhalten für die relative Genauigkeit der molaren Wärmetönung — abgesehen von anderen Störungen — nicht das formale Verhältnis 5:75 massgebend ist, sondern das Verhältnis des mittels des jeweiligen Wasserwertes in Calorien umgerechneten Fehlers in den gemessenen Temperaturdifferenzen zu der im Versuch auftretenden Gesamtwärmetönung. Da nun die Temperaturdifferenzen sowohl von E. COHEN als auch von uns auf etwa $\pm 0{\cdot}001°$ genau bestimmt werden, so beträgt der absolute Fehler in den COHENschen Messungen mit einem Wasserwert von 1250 cal/Grad $\pm$ 1·25 cal, in unseren mit 270 cal/Grad Wasserwert $\pm$ 0·27 cal. Die auftretenden Gesamtwärmetönungen sind in den COHENschen Versuchen mit rund 25 g *KCl* etwa 1500 cal, in unseren mit 5 bis 7 g *KCl* 280 bis 400 cal. Das für den relativen Fehler massgebende Verhältnis ist also bei COHEN (0·8‰) praktisch nicht günstiger als bei uns (1 bis 0·7‰), so dass wir glauben, auch diesen Einwand nicht anerkennen zu können.

Ganz unabhängig von diesen methodischen Fragen haben COHEN und KOOY von neuem die Frage aufgeworfen, ob gewisse auch in den Lösungswärmen der Alkalihalogenide bestehende Unstimmigkeiten, die allerdings nur in der Grössenanordnung von 1% liegen, von einem Gehalt an metastabilen Modifikationen herrühren. Wir haben z. B. am *LiBr* geringe Schwankungen in den Lösungs- und in den Verdünnungswärmen gefunden, die mit chemischen Verunreinigungen zusammenzuhängen scheinen. Zum Zwecke weiterer Klärung dieser Frage sind nach Vereinbarung mit Herrn Prof. COHEN einige gemeinsame Untersuchungen geplant, über deren Ergebnis zur gegebenen Zeit berichtet werden wird. Daher möge hier auf die bisher erzielten Messresultate nicht weiter eingegangen werden.

München, Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physikal.-chem. Abt.
Juni 1929.

Untersuchungen über den kritischen Zustand. IV.

Kritischer Zustand der Äthylätherlösungen.

Von

Erich Schröer.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 6. 29.)

Die Arbeit umfasst die Untersuchung einiger Grenzkurven im Temperatur-Dichtediagramm und Temperatur-Druckdiagramm, ferner den Einfluss des gelösten Stoffes auf die Erhöhung der kritischen Temperatur und des Druckes des reinen Lösungsmittels, sodann einige Versuche über die retrograde Kondensation und schliesslich die Aufnahme einiger Isothermen ätherischer Lösungen. Sodann wird für die Ergebnisse eine theoretische Deutung für den Zustand des gelösten Stoffes im Lösungsmittel gegeben.

Einleitung.

Vor 2 Jahren ist mit einer Untersuchung über den kritischen Zustand wässeriger Salzlösungen[1]) versucht worden, die Kenntnisse des kritischen Zustands der Lösungen zu erweitern. Die dabei vermuteten Gesetzmässigkeiten verlangten jedoch eine umfangreichere experimentelle Grundlage, besonders erschien eine Untersuchung der Druckverhältnisse erwünscht; diese liessen sich am Wasser nur schwer ausführen, und so lenkte sich die Aufmerksamkeit auf den Äthyläther, dessen Lösungen bereits verhältnismässig gut untersucht waren, und somit die Richtung, in der die Arbeit anzulegen war, von vornherein festlegten.

Die wesentlichste Frage, die schon die ersten Autoren auf dem Gebiet der Lösungen im kritischen Zustand beschäftigt hat, ist die nach dem Lösungszustand des gelösten Stoffes oberhalb der kritischen Temperatur. Nach Cailletet und Colardeau[2]) vermag nur die flüssige Phase den gelösten Stoff in Lösung zu halten, da der gelöste Stoff noch oberhalb der kritischen Temperatur gelöst bleibt, existiert sie auch noch über der kritischen Temperatur; von Villard[3]) wurde diese Ansicht sodann wieder bestritten. Zur Entscheidung schienen gefärbte Lösungen geeignet, und so stellten Bertrand und Lecarme[4])

[1]) E. Schröer, Z. physikal. Chem. **129**, 79. 1927. [2]) Cailletet und Colardeau, C. r. **108**, 1290. 1889. [3]) Villard, C. r. **120**, 182. 1895. [4]) Bertrand und Lecarme, C. r. **141**, 320. 1905.

für eine Lösung von Bichromat in Wasser und Alizarin in Alkohol, ebenso LEVI-BIANCHINI[1]) für Kobaltchlorid in Methylalkohol eine Gleichfärbung bei der kritischen Temperatur fest.

Die Frage ist eingehend dann noch einmal von E. SCHRÖER[2]) an Kupfer- und Kobaltchloridlösungen in Wasser geprüft worden. Es hat sich dabei herausgestellt, dass der gelöste Stoff bis zur kritischen Temperatur trotz starker Durchmischung in der flüssigen Phase verbleibt, erst beim Verschwinden des Meniscus gelingt es, den gelösten Stoff über das ganze Rohr zu verbreiten, so dass es sicher ist, dass die Gasphase von schwerflüchtigen gelösten Stoffen nur wenig aufzunehmen vermag.

Schon frühzeitig hatte man erkannt, dass die kritische Temperatur des reinen Lösungsmittels durch den gelösten Stoff beträchtlich erhöht wird; M. CENTNERSZWER[3]) hat gezeigt, dass die Mischungsregel von STRAUSS und PAWLEWSKI auf Lösungen im allgemeinen nicht angewendet werden kann, dass dagegen anscheinend die Erhöhung der kritischen Temperatur der Konzentration proportional ist, und gleichmolare Lösungen gleiche Erhöhung der kritischen Temperatur hervorrufen. Später hat jedoch diese Gesetzmässigkeit eingeschränkt werden müssen, insofern, als eine deutliche Abhängigkeit von der Natur des Lösungsmittels, als auch des gelösten Stoffes besteht[4]).

Die Formel

$$\Delta t = \vartheta - \vartheta_0 = K \cdot \frac{s}{m \cdot L}$$

war also nur eine erste Näherung, die Konstante schwankte in Chlormethyl von 92·7 bis 57·8 (Triphenylmethan und Phenanthren), in Äthyläther noch stärker. Der Gang der Konstanten wurde mit der Flüchtigkeit parallel gehend gefunden. Ausserdem scheint ein gewisser Gang mit der Konzentration der aufgelösten Substanz zu bestehen. Wie von E. SCHRÖER[5]) gezeigt worden ist, tritt dieses Verhalten bei wässerigen Lösungen ganz eindeutig auf, und die Erhöhung der kritischen Temperatur ergab sich zu $\Delta t = a \cdot x^{\frac{1}{n}}$. Es wurden damals einige theoretische Erwägungen daran geknüpft, jedoch sollte das Material erst vermehrt werden, und es bestand die Möglichkeit, auf Grund der CENTNERSZWERschen Zahlen durch die Untersuchung von Ätherlösungen ein weiteres Material hierzu zu gewinnen.

[1]) LEVI-BIANCHINI, Gazz. chim. Ital. **35**, 160. 1905. [2]) E. SCHRÖER, loc. cit., S. 99. [3]) M. CENTNERSZWER, Z. physikal. Chem. **46**, 497. 1903. [4]) M. CENTNERSZWER, Z. physikal. Chem. **61**, 358. 1908. [5]) E. SCHRÖER, loc. cit., S. 102.

Die Bestimmung des kritischen Punktes einer Lösung geschieht durch Verfolgung der Grenzkurve im Temperatur-Dichtediagramm. Das reine Lösungsmittel zeigt ein dichteunabhängiges Kurvenstück in der Nähe der kritischen Temperatur; für Lösungen hatte CENTNERSZWER[1]) die ursprünglich bei Gemischen beobachtete Lage des kritischen Punktes auf einem Wendepunkt der Grenzkurve aufgefunden. Bei der Verfolgung einer derartigen Kurve beobachtet man bei hoher Dichte ein Verschwinden des Meniscus in der oberen Spitze, bei kleiner Dichte ein Versieden im unteren Ende, nach CENTNERSZWER und DUHEM Tau- und Siedepunkte benannt. Dazwischen liegt das kritische Gebiet und ausserdem eine Dichteregion, in der man die Erscheinung der retrograden Kondensation beobachten kann, d. h., dass die flüssige Phase bei ständiger isothermer Volumverminderung zuerst zu-, dann wiederabnimmt, oder, wenn das Volumen konstant gehalten wird, bei sinkender Temperatur versiedet und bei steigender Temperatur kondensiert. Die ersten derartigen Beobachtungen sind von M. CENTNERSZWER[2]) an Lösungen von Naphthalin in Schwefeldioxyd, sodann später von Naphthalin in Äther gemacht worden, also bei einem ziemlich flüchtigen gelösten Stoff, während es beim Phenanthren in Chlormethyl nicht gelungen ist, die maximale Temperatur der Kondensation zu erreichen; es ist jedoch von ihm eine theoretische Kurve entworfen worden[3]), die eine experimentelle Realisierung wünschenswert erscheinen liess.

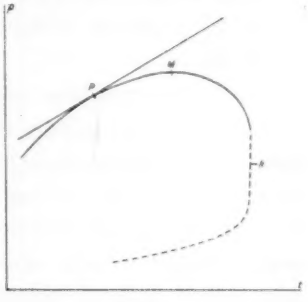


Fig. 1.
Temperatur-Druck-Kurve einer Lösung: 5% Phenanthren in Äther nach CENTNERSZWER.

Der kritische Punkt einheitlicher Stoffe ist dadurch gekennzeichnet, dass er maximale Temperatur und Druck für die Kondensation angibt; bei Systemen mit mehr als einer Komponente fallen bekanntlich diese drei Punkte nicht mehr zusammen. Verfolgen wir nun die Grenzkurve im Temperatur-Druckdiagramm, so ist die Reihenfolge für gewöhnlich: kritischer Punkt (P), Punkt des maximalen Druckes (M), Punkt der maximalen Temperatur der Kondensation (R) (Fig. 1). Für Gemische aus grössenordnungsmässig gleichflüchtigen

[1]) M. CENTNERSZWER, Z. physikal. Chem. **69**, 86. 1909. [2]) M. CENTNERSZWER, Z. physikal. Chem. **46**, 499. 1903. [3]) M. ZENTNERSZWER, Z. physikal. Chem. **69**, 87, Fig. 4. 1909.

Komponenten ist hierfür ein reiches Material zusammengetragen worden[1]). Von CENTNERSZWER sind dieselben Gedankengänge auf Lösungen übertragen worden. Die Kurven sind von ihm an einer 5%igen Lösung von Phenanthren in Äther bis zum Punkt M realisiert worden; überall liess sich die dabei notwendigerweise auftretende retrograde Kondensation beobachten[2]). Weiterhin schien aus CENTNERSZWERS Beobachtungen hervorzugehen, dass $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_x$ in der Nähe des kritischen Punktes konstant ist, und die Grenzkurven verschieden konzentrierter Lösungen sich stetig aneinanderreihen, so dass der kritische Punkt sich durch $\pi = \pi_0 + A(\vartheta - \vartheta_0)$ darstellen liess.

Isothermen von Lösungen sind bisher nur einmal aufgenommen worden, und zwar von J. WILIP[3]) an Lösungen von Borneol in Äther. Dabei zeigte sich, dass die Isothermen der Lösungen erheblich nach der Flüssigkeitsseite verschoben werden; quantitative Schlüsse hat WILIP aus seinen Isothermen nicht gezogen. Sonstige Beziehungen im Zustandsdiagramm sind nicht gemessen worden.

Im folgenden wird zunächst eine Beschreibung der Versuchsmethodik gegeben, sodann folgen die mit den Lösungen ausgeführten Versuche.

Herstellung und Füllung der Versuchsröhrchen.

Zu den Versuchen wurden etwa 2·5 bis 3·0 mm weite Röhren mit 2·5 mm Wandstärke, manometerrohrartig gebogen, verwandt; der geschlossene Schenkel enthielt die Versuchslösung, der andere wurde in der früher beschriebenen Art (II. Mitteilung) an die Druckapparatur angeschlossen. Nach einer Reihe vergeblicher Versuche, eine vorher eingestellte Lösung bestimmter Konzentration in die Röhrchen einzufüllen, musste schliesslich das Verfahren der Herstellung im Röhrchen selber angewandt werden, das etwas umständlich war, und keine sehr hohe Sicherheit bot, eine Lösung bestimmter Konzentration herzustellen; es hat sich doch ganz leidlich bewährt und wurde folgendermassen ausgeführt: In dem Vorratsgefäss A (Fig. 2) befand sich, über Natrium aufbewahrt, reiner, luftfreier Äther, es war zum Teil derselbe, wie er bei den Versuchen mit reinem Äther (II. und III. Mitteilung) gebraucht wurde. Daran befand sich, für gewöhnlich immer in geschlossenem Zustand, ein STOCKSches Ventil in der hier gezeigten

[1]) Vgl. z. B. W. OSTWALD, Handbuch II, 2, S. 648. 1902. M. CENTNERSZWER, Z. physikal. Chem. **54**, 689. 1906. [2]) CENTNERSZWER und KALNIN, Z. physikal. Chem. **60**, 441. 1907. [3]) J. WILIP, Acta et Comm. Univ. Dorpat A **6**, 30. 1924.

Ausführung, die eine Berührung des Quecksilbers mit Hahnfett vermeidet. An das STOCKsche Ventil schloss sich eine T-Verzweigung an, deren einer Schenkel über ein zweites Ventil bei c zur Hochvakuumpumpe führte, an deren anderen Schenkel das Versuchsrohr B angeschmolzen wird. Dieses ist zunächst leer, nur der Rührer R (ein kleiner glasumkleideter Eisenstab) befindet sich schon im Rohre; an den anderen Schenkel des Versuchsrohrs wird bei d eine Kugel C mit

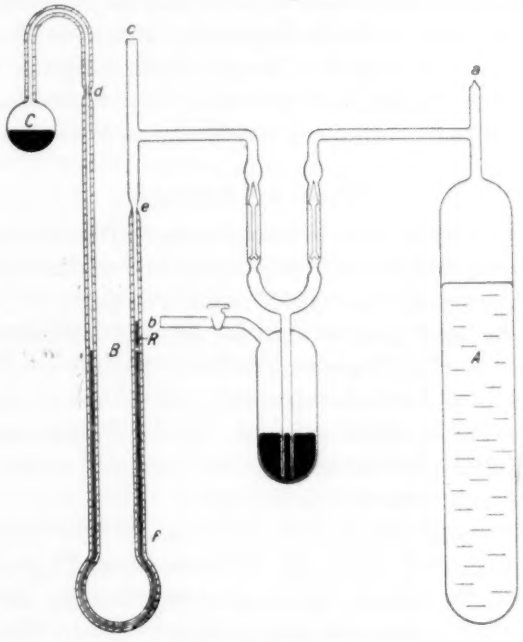


Fig. 2. Füllapparatur.

Quecksilber angeschmolzen. Das Versuchsrohr wird im Ölbad und am Hochvakuum längere Zeit ausgekocht, sodann aus C Quecksilber in das Versuchsrohr hineindestilliert, bis beide Schenkel etwa zwei Drittel gefüllt sind; das Rohr, nun mit Quecksilber gefüllt, wird ein zweites Mal ausgekocht, bei d abgeschmolzen, und von c aus trockene Luft hereingelassen; im rechten Schenkel steht jetzt das Quecksilber auf ein Drittel Höhe, das Rohr wird abgeschnitten und durch einen kleinen silbernen Trichter wird nun die vorher auf einer Mikrowaage abgewogene Menge (1 bis 10 mg) aufzulösende Substanz eingefüllt, das Rohr bei c wieder angesetzt und kapillar ausgezogen. Die letzten

Handhabungen geschehen alle sehr schnell hintereinander. Das Versuchsrohr wird wieder evakuiert, nachdem es unten ein wenig in eine Kohlensäure-Alkohol-Kältemischung eingetaucht wurde, um ein Hochsteigen des Quecksilbers zu vermeiden. Das Vorratsrohr *A* wird nun ebenfalls vollständig in eine Kältemischung getaucht und das Ventil durch Evakuieren bei *b* geöffnet. Man lässt eine gewisse Zeitlang abpumpen — dies ist mehr eine Sicherheitsmassnahme — und schliesst sodann das hinter *c* liegende Stocksche Ventil. Nunmehr taucht man auch das Rohr *B* tiefer in die Kältemischung, lässt *A* sich etwas erwärmen und die gewünschte Menge Äther langsam in *B* hineindestillieren. Das Stocksche Ventil wird darauf geschlossen, und mit dem Abschmelzen bei *e* ist die Herstellung des Versuchsrohrs beendet.

Analyse der Lösungen.

Nach Beendigung der Versuche musste die Konzentration der jeweils untersuchten Lösung ermittelt werden: zu diesem Zweck wurde das Rohr bei *f* (Fig. 2) abgeschnitten und gewogen, sodann wurde das Quecksilber und der grösste Teil der Lösung mitsamt dem Rührer durch Klopfen in ein Wägeglas überführt, hieraus bei 60° der Äther verdampft und zur Konstanz gebracht. Ebenso wird aus dem leeren Rohr der anhaftende Äther entfernt und das Taragewicht bestimmt. Durch Subtraktion der entsprechenden Gewichte erhält man die im Rohr vorhanden gewesene Äthermenge.

Die Äthermenge erhält man so jedoch als die Differenz zweier grosser Gewichte, auch birgt die Methode leicht Ungenauigkeiten in sich, die sich z. B. daraus ergeben können, dass bei der Entfernung des Quecksilbers Verluste eintreten. Ausser bei den Vorversuchen ist daher immer noch eine zweite Bestimmung zur Kontrolle ausgeführt worden. Es wurde zu diesem Zweck bei Zimmertemperatur das „Nullvolumen" der Lösung festgestellt, indem der Abstand des Quecksilbermeniscus von der Spitze gemessen und das eingenommene Volumen nach der späteren Auskalibrierung errechnet wurde. Hiervon musste sodann noch das Volumen des Rührers in Abzug gebracht werden, sein Volumen wurde bei einer Temperatur, wo das Verhältnis von Gas- zu Flüssigkeitsphase völlig konstant ist, durch Bestimmung des Standes des Flüssigkeitsmeniscus ermittelt, 1. wenn sich der Rührer im Flüssigkeitsraum, 2. wenn er sich im Gasraum befand. Ausserdem wurde das Volumen mit dem Pyknometer bestimmt, wie in der II. Mitteilung beschrieben worden ist.

Versuche.

1. Allgemeines.

Die Versuche wurden in dem in der II. Mitteilung beschriebenen Siedethermostaten in der ebenfalls dort schon erörterten Arbeitsweise ausgeführt. — Die beobachtbaren Erscheinungen, die das Verschwinden des Meniscus begleiten, sind in der Literatur schon vielfach beschrieben worden und wurden im ganzen auch hier bestätigt gefunden, so dass hier nur in Kürze noch auf einige Punkte eingegangen zu werden braucht. In der Nähe der kritischen Temperaturen zerstört starkes Rühren den Meniscus, aber, sobald man aufgehört hat zu rühren, stellt er sich in kurzer Zeit wieder ein; eine schwierige rückwärtige Trennung der Phasen, wie sie CENTNERSZWER beschrieben hat, hat hier eigentlich nicht festgestellt werden können, nur, wenn das Volumen schon beträchtlich gross gewählt ist, erfordert die Bildung der flüssigen Phase mitunter etwas Zeit. Nicht beobachtet haben wir ferner, dass bei grossem Volumen sich ein zäher Tropfen unten im Rohre ansammelt; auch die letzten Mengen konzentrierter Lösung haben sich mit dem Rührer unschwer verteilen lassen. — In gewissen Volumgrenzen ist das Verschwinden des Meniscus vom Auftreten einer Opalescenz begleitet, und zwar tritt bei Lösungen die Opalescenz erheblich intensiver auf, als beim reinen Lösungsmittel, bei konzentrierten Lösungen mit solcher Intensität, dass das Röhrchen fast undurchsichtig erscheint. Der Beginn zeigt sich schon mehrere Zehntelgrade vor dem Verschwinden des Meniscus, und zwar erscheint das Rohr bläulich opalescierend, das Verschwinden des Meniscus selber ist von der roten Opalescenz begleitet, die zuerst nur in der näheren Umgebung des Meniscus auftritt, und sich durch Rühren, wenn der Meniscus ungefähr in der Mitte des Rohres verschwindet, leicht über den ganzen Rohrinhalt ausbreiten lässt; verschwindet der Meniscus oben, so tritt die rote Opalescenz überhaupt nicht auf, oder verschwindet doch sofort in der Spitze; verschwindet der Meniscus im unteren Viertel, so ist die Opalescenz immer noch recht intensiv, lässt sich aber durch Rühren nicht auf den oberen Teil ausbreiten.

Ist der Meniscus verschwunden, so finden mitunter noch lokale Kondensationen statt, $^1/_{20}°$ darüber jedoch ist vom Vorhandensein einer zusammenhängenden flüssigen Phase nichts mehr zu bemerken, wiederum $^1/_{20}°$ bis $^1/_{10}°$ höher verblasst die rote Opalescenz, und nunmehr zeigt sich das Rohr wieder bläulich opalescierend, wieder mehrere

Zehntelgrade höher wird das Rohr vollständig klar. Liegt ein Volumen vor, dass vom kritischen nicht allzu viel abweicht, so tritt kurz vor dem Verschwinden noch eine beträchtliche Vermehrung der Gas- oder Flüssigkeitsphase auf, d. h. der Meniscus wandert noch grössere Strecken im Rohre. Im allgemeinen lässt sich jedenfalls sagen, dass die Beurteilung, wann der Rohrinhalt homogen geworden ist, recht scharf angegeben werden kann, wenn wir von den extrem grossen Volumen absehen, wo dies mitunter schwieriger ist.

Zur Bestimmung der Versuchsdaten sind dieselben Messgeräte, abermals von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeicht,

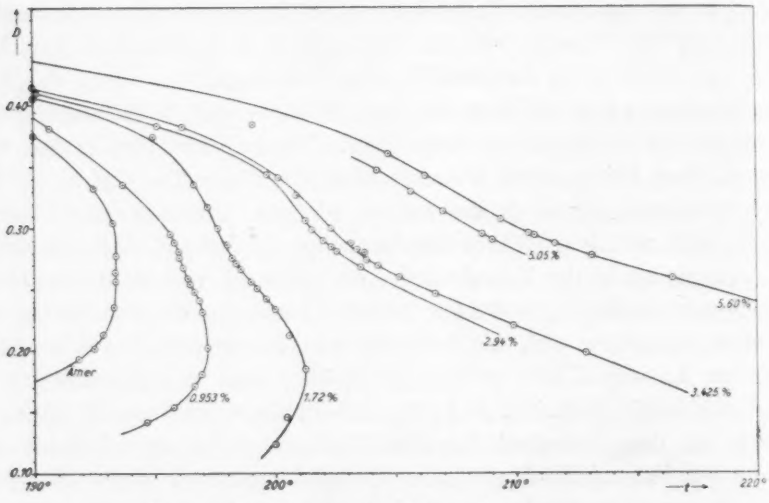


Fig. 3. Grenzkurven der Phenanthrenlösungen.

wie in der II. und III. Mitteilung verwandt worden, mit Ausnahme einiger Versuche, bei denen die Temperatur mit einem sehr guten Thermometer von Richter & Wiese, Berlin, gemessen wurde.

2. Die Grenzkurve im Temperatur-Dichtediagramm.

In den Tabellen 1 bis 4 sind die an Lösungen von Phenanthren, Benzil, Triphenylmethan, Resorcin in Äther aufgenommenen Grenzkurven wiedergegeben. Die graphische Darstellung findet sich in den Diagrammen Fig. 3 und 4. Betrachtet man eine Kurve für kleine Konzentrationen, die den gesamten Verlauf aufzeigt, so gewinnt man den Eindruck, dass diese Kurve aus zweien zusammengesetzt erscheint.

Demnach würde man es mit zwei Systemen zu tun haben, und zwar entspräche der obere Teil der Kurve der Grenzkurve des Systems: wenig gelöster Stoff in viel lösender Phase, der untere Teil dem System: viel gelöster Stoff in wenig lösender Phase. Für diese Deutung sprechen die weiter unten erörterten Druckkurven.

Natürlich weist eine derartige Kurve, die aus zwei parabelähnlichen Stücken zusammengesetzt erscheint, zwei Wendepunkte auf, von denen der obere wohl der kritischen Temperatur entsprechen mag. Bei höheren Konzentrationen stellen sich der vollständigen Realisie-

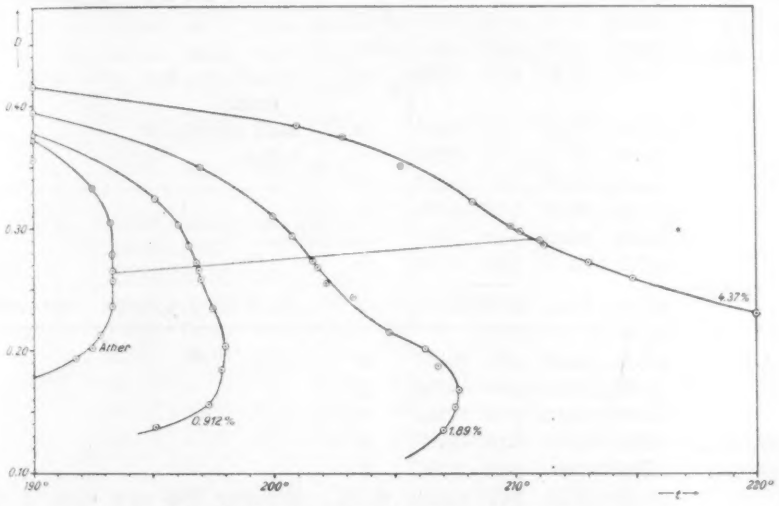


Fig. 4. Grenzkurven der Resorcinlösungen.

rung experimentelle Schwierigkeiten entgegen, trotzdem dürfte der Verlauf derselbe sein, wenn auch nicht so klar hervortretend.

Ganz allgemein kann noch bemerkt werden, dass die Beobachtung des Übergangs zweiphasisch—einphasisch sich überall leicht beobachten lässt, auch machen die Punkte, wo der Meniscus ganz unten verschwindet, keine Schwierigkeit durch besondere Zähigkeit oder ähnliches. Das Gebiet vom Umbiegen der Kurve bei grossen Dichten bis etwa zum zweiten Wendepunkt wird durch das Auftreten von Opalescenz gekennzeichnet. Die hierzu gemachten Beobachtungen sind in den Tabellen jedesmal in einer kurzen Angabe aufgeführt.

Tabelle 1. Grenzkurve der Phenanthrenlösungen.

x	t	p	v	D	Gas : Fl.	Opalescenzbeobachtungen
0·953%	190·54	34·50	2·62	0·382	0	keine
	193·58	36·00	2·98	0·336	0	„
	195·53	36·90	3·38	0·296	0	„
	195·68	36·95	3·46	0·289	0	bläulich
Molenbruch 0·00394	195·88	37·10	3·57	0·280	(0·125)	oben rot, sonst blau; Meniscus wandert kurz vor dem Verschwinden noch zur Spitze
	195·88	37·10	3·59	0·278	(0·255)	
	196·00	37·10	3·70	0·270	0·855	intensiv rot und blau
	196·28	37·20	3·88	0·258	6·70	intensiv rot unten, sonst blau
	196·28	37·20	3·90	0·256	14·7	„ „ „ „ „
	196·40	37·30	4·00	0·250	82·5	„ „ „ „ „
	196·74	37·30	4·13	0·242	∞	schwächer, nur noch wenig rot unten
	196·80	37·30	4·31	0·232	∞	noch schwächer
	197·06	37·15	4·95	0·202	∞	keine
	196·78	36·55	5·55	0·180	∞	„
	196·48	36·25	5·86	0·171	∞	„
	195·64	35·15	6·49	0·154	∞	„
	194·53	34·40	7·03	0·142	∞	„
	196·00	37·10	3·70	0·270	1·0	Δt: 2·60; Δp: 0·95; ΔD: 0·005
1·72%	187·20	32·40	2·39	0·419	0	keine
	193·95	35·85	2·67	0·374	0	„
	196·65	37·10	2·98	0·335	0	„
Molenbruch 0·00725	197·20	37·45	3·13	0·317	0	„
	197·63	37·60	3·33	0·300	0	„
	198·00	37·70	3·50	0·286	0·111	Meniscus löst sich oben in ein blaues Nebelband auf, die Opalescenz ist oben intensiver
	198·28	37·75	3·65	0·274	1·31	intensiv rot, lässt sich durch Rühren über das ganze Rohr ausbreiten
	198·40	37·85	3·68	0·272	1·52	erst bläulich, dann rot, dann wieder blau
	198·53	37·90	3·74	0·267	28·8	unten rot, sonst blau
	199·02	38·00	3·91	0·256	64	unten rot, sonst schwach blau
	199·20	38·05	3·97	0·252	↓	schwach blau, unten wenig rot
	199·65	38·10	4·14	0·242	∞	sehr schwach
	200·00	38·25	4·29	0·233	∞	keine
	200·60	38·25	4·72	0·212	∞	„
	201·25	37·80	5·47	0·183	∞	„
	200·45	35·60	6·84	0·146	∞	„
	200·15	33·30	8·25	0·121	∞	„
	198·2	37·75	3·62	0·276	1·0	Δt: 4·80; Δp: 1·60; ΔD: 0·011

Tabelle 1 (Fortsetzung).

x	t	p	v	D	Gas : Fl.	Opalescenzbeobachtungen
2·94%	190·11	33·50	2·44	0·410	0	keine
	195·12	35·75	2·61	0·383	0	„
	199·77	38·20	2·91	0·344	0	„
	200·89	38·70	3·19	0·327	0·007	oben etwas rot, sonst schwach blau
Molenbruch 0·0126	201·34	38·75	3·29	0·304	~0·01	oben etwas rot, sonst schwach blau
	201·52	38·80	3·34	0·300	↗	die Spitze intensiv rot, sonst blau
	202·02	38·95	3·45	0·290	0·07	„ „ „ „ „ „
	202·35	39·05	3·52	0·285	0·607	intensive allgemeine Opalescenz
	202·59	39·15	3·55	0·282	2·11	„ „ „
	203·59	39·55	3·73	0·268	↘	unten rot, sonst blau
	202·55	39·15	3·53	0·283	1·0	Δt: 9·15; Δp: 3·00; ΔD: 0·018
3·425%	189·93	33·40	2·45	0·408	0	keine
	196·08	36·65	2·65	0·377	0	„
	200·08	38·35	3·00	0·333	0	„
Molenbruch 0·0147	202·21	39·20	3·33	0·300	0·06	bläulich
	203·00	39·50	3·48	0·288	0·57	intensiv rot und blau
	203·25	39·60	3·54	0·283	0·725	„ „ „ „
	203·58	39·75	3·58	0·280	1·31	äusserst intensiv rot, dann blau
	203·65	39·85	3·65	0·274	1·60	sehr intensiv rot, dann blau
	204·15	39·90	3·71	0·270	2·80	nur die untere Hälfte ist rot, sonst blau, die rote Opalescenz lässt sich nicht nach oben rühren
	205·00	40·15	3·84	0·260	4·47	nur die untere Hälfte ist rot, sonst blau, die rote Opalescenz lässt sich nicht nach oben rühren
	206·50	40·65	4·06	0·246	∞	schwach bläulich
	209·57	41·50	4·54	0·220	∞	keine
	212·60	42·00	5·05	0·198	∞	„
	203·50	39·70	3·56	0·282	1·0	Δt: 10·10; Δp: 3·55; ΔD: 0·017
5·05%	204·10	39·80	2·88	0·347	0	keine
	205·45	40·35	3·03	0·330	0	schwach bläulich
	206·75	40·85	3·19	0·313	↗	etwas stärker blau
Molenbruch 0·0222	208·33	41·45	3·39	0·295	0·82	intensiv
	208·65	41·65	3·44	0·291	←→	„
	208·65	41·65	3·44	0·291	1·0	Δt: 15·25; Δp: 5·40; ΔD: 0·026

Tabelle 1 (Fortsetzung).

x	t	p	v	D	Gas : Fl.	Opalescenzbeobachtungen
5·60%	192·00	34·30	2·32	0·430	0	keine
	199·00	38·00	2·60	0·384	0	„
	204·5	40·15	2·78	0·360	0	„
Molenbruch	206·0	40·55	2·92	0·342	↗	schwach
0·0246	209·1	41·75	3·26	0·307	0·195	oberes Viertel rot, sonst blau, auch schon vor dem Verschwinden des Meniscus
	210·32	42·10	3·40	0·294	1·03	schon mehrere Zehntelgrade vorher blau, sodann beim Verschwinden des Meniscus intensiv rot, dann wieder blau
	210·43	42·20	3·40	0·294	1·08	
	211·30	42·60	3·48	0·287	1·61	intensiv
	212·9	43·15	3·60	0·278	4·4	unten rot, sonst blau
	216·24	44·25	3·86	0·259	∞	keine
	220·1	45·60	4·53	0·221	∞	„
	210·37	42·00	3·40	0·294	1·0	Δt: 16·97; Δp: 5·95; ΔD: 0·029

Tabelle 2. Grenzkurven der Benzillösungen.

x	t	p	v	D	Gas : Fl.	Opalescenzbeobachtungen
1·03%	190·63	34·50	2·68	0·373	0	keine
	194·23	36·45	3·03	0·330	0	„
	195·45	37·10	3·22	0·311	0	„
Molenbruch	195·75	37·20	3·34	0·300	0	
0·00372	195·82	37·20	3·36	0·298	0	
	195·72	37·25	3·44	0·291	↗	oben etwas rot, sonst blau
	195·88	37·25	3·50	0·286	↗	
	196·13	(37·25)	3·74	0·268	1·58	erst bläuliche Opalescenz, dann intensiv rot beim Verschwinden des Meniscus, dann wieder blau
	196·23	37·30	3·75	0·267	1·49	
	196·48	37·40	3·85	0·260	12·5	unten intensiv rot und blau
	196·80	37·50	4·06	0·246	↘	schwach
	197·33	37·60	4·38	0·228	0	keine
	197·72	37·50	5·06	0·198	0	„
	197·62	36·85	5·65	0·180	0	„
	196·00	37·25	3·68	0·277	1·0	Δt: 2·6; Δp: 1·10; ΔD: 0·012
1·90%	190·58	34·15	2·63	0·380	0	keine
	196·93	37·35	3·04	0·329	0	„
	197·95	37·80	3·23	0·310	0	„
Molenbruch	198·38	37·95	3·35	0·299	↗	oben, bläulich
0·00682	198·58	38·00	3·42	0·292	0·0085	oben rot, sonst blau
	198·83	38·10	3·53	0·284	0·205	(etwas Luft beigemengt)
	198·96	38·35	3·70	0·271	←→	intensiv rot und blau
	199·42	38·40	3·83	0·261	8·4	„ „ „ „
	198·96	38·25	3·70	0·270	5·45	intensiv
	198·93	38·15	3·58	0·279	1·0	Δt: 5·43; Δp: 2·00; ΔD; 0·014

Tabelle 2 (Fortsetzung).

x	t	p	v	D	Gas : Fl.	Opalescenzbeobachtungen
2·31%	188·80	34·20	2·41	0·415	0	keine
	194·88	36·45	2·75	0·363	0	„
	196·88	37·50	2·88	0·347	0	„
Molenbruch	198·00	37·80	3·06	0·326	0	„
0·00828	198·88	38·20	3·24	0·308	0	schwach
	199·28	38·30	3·31	0·302	↗	etwas stärker
	199·76	38·55	3·44	0·291	0·135	oben etwas rot, sonst bläulich
	200·46	38·80	3·63	0·275	←→	intensiv rot, sodann blau
	200·48	38·85	3·62	0·276	1·29	„ „ „ „
	201·10	39·00	3·80	0·263	7·1	rot und blau
	202·55	39·45	4·10	0·244	↘	nur noch schwach
	204·20	40·00	4·55	0·220	∞	keine
	208·3	40·35	5·41	0·185	∞	„
	209·5	39·40	6·29	0·159	∞	„
	200·18	38·70	3·55	0·282	1·0	Δt: 6·78; Δp: 2·55; ΔD: 0·017
3·85%	195·10	36·40	2·57	0·390	0	keine
	198·36	37·65	2·73	0·366	0	„
	201·00	38·95	2·91	0·344	0	„
Molenbruch	202·30	39·55	3·02	0·331	0	„
0·0141	203·40	39·95	3·22	0·311	0·05	bläulich
	204·55	40·40	3·41	0·294	0·305	erst bläulich, dann intensiv rot,
	205·10	40·60	3·48	0·288	0·995	beim Verschwinden des Meniscus
	205·45	40·60	3·55	0·282	1·59	wenige $^1/_{100}°$ höher intensiv blau
	207·35	41·40	3·80	0·264	↘	unten wenig rot, sonst blau
	209·82	42·20	4·05	0·247	∞	keine
	214·75	43·75	4·50	0·222	∞	„
	219·85	44·80	4·98	0·201	∞	„
	205·10	40·60	3·48	0·288	1·0	Δt: 11·70; Δp: 4·45; ΔD: 0·023
4·59%	199·75	37·75	2·74	0·365	0	keine
	203·90	39·75	2·97	0·337	0	„
	205·55	40·60	3·22	0·311	0	bläulich
Molenbruch	206·68	41·00	3·33	0·300	0·380	rot und blau
0·0169	207·45	41·40	3·41	0·294	1·20	sehr intensive Opalescenz
	208·55	41·80	3·52	0·284	160	intensiv aber schwächer
	209·87	42·30	3·66	0·274	↘	schwach
	214·75	44·00	4·06	0·246	0	keine
	219·65	45·40	4·50	0·222	0	„
	207·10	41·25	3·38	0·296	1·0	Δt: 13·70; Δp: 5·10; ΔD: 0·031

Tabelle 2 (Fortsetzung).

x	t	p	v	D	Gas : Fl.	Opalescenzbeobachtungen
5·78%	207·25	41·05	3·04	0·330	0	keine
	208·75	41·75	3·26	0·307	0·185	oben rot, sonst blau
	210·33	42·45	3·40	0·294	1·07	sehr intensiv rot, danach intensiv blau, hält sich sehr lange
Molenbruch	210·75	42·45	3·44	0·291	0·95	
0·0215	211·60	42·70	3·56	0·281	2·00	intensiv rot, dann blau
	213·2	43·45	3·69	0·271	4·35	geringer, nur untere Hälfte rot
	216·6	44·80	3·92	0·255	∞	gering
	225·65	47·50	4·42	0·226	∞	keine
	209·9	42·45	3·40	0·294	1·0	Δt: 16·50; Δp: 6·30; ΔD: 0·029

Tabelle 3. Grenzkurven der Triphenylmethanlösungen.

x	t	p	v	D	Gas : Fl.	Opalescenzbeobachtungen
1·35%	196·6	37·45	3·43	0·292	0	keine
	196·95	37·45	3·58	0·279	↗	oben rot, sonst blau
	197·4	37·75	3·80	0·263	↔	intensiv
	197·9	—	4·01	0·249	0·4	197·9 unten, ziemlich intensiv, lässt sich durch Rühren nicht vollständig ausbreiten, Ende etwa 199·8
Molenbruch						
0·00460	198·05	37·90	4·03	0·248	↘	unten stärker, aber überall bläulich
	199·08	38·18	4·37	0·229	∞	keine
	199·6	38·40	4·59	0·218	∞	„
	200·2	38·55	4·72	0·212	∞	„
	200·34	38·30	5·07	0·197	∞	„
	200·47	38·10	5·36	0·187	∞	„
	200·90	37·70	5·80	0·172	∞	„
	195·7	37·20	3·10	0·323	∞	„
	197·10	37·60	3·62	0·276	1·0	Δt: 3·70; Δp: 1·45; ΔD: 0·011
1·86%	189·9	34·10	2·59	0·386	0	
	194·8	36·40	2·79	0·358	0	
	196·3	37·45	2·94	0·340	0	
Molenbruch	197·9	37·95	3·15	0·317	↗	
0·00576	198·0	38·03	3·31	0·302	↔	
	197·9	38·05	3·54	0·283	↔	
	199·05	38·25	3·72	0·269	↔	
	199·30	38·28	3·84	0·260	2·0	
	200·90	39·00	4·15	0·241	3·0	
	202·4	39·60	4·37	0·229	6·0	
	205·4	40·70	4·68	0·214	10·0	
	198·50	38·10	3·47	0·288	1·0	Δt: 5·10; Δp: 1·95; ΔD: 0·023

Tabelle 3 (Fortsetzung).

x	t	p	v	D	Gas : Fl.	Opalescenzbeobachtungen
3·90%	193·50	35·00	2·51	0·398	0	keine
	199·55	37·95	2·86	0·350	0	„
	201·28	38·75	3·03	0·330	↗	schwach bläulich
Molenbruch	202·40	39·35	3·18	0·315	↗	stärker blau
0·0124	203·28	39·60	3·30	0·303	↗	blau und wenig rot, oben intensiver
	203·38	39·70	3·33	0·300	↗	blau, oben schwach rot
	204·23	39·95	3·44	0·291	0·64	in der Durchsicht intensiv rot, blau in der Seiten- und Aufsicht
	204·20	40·05	3·46	0·289	0·59	intensiv rot und blau
	205·25	40·40	3·59	0·279	1·315	
	206·85	40·95	3·80	0·263	↘	bläulich
	206·28	40·75	3·69	0·271	↘	rot unten, sonst blau, sedimentiert nach einiger Zeit
	208·1	41·85	4·07	0·246	∞	keine
	213·8	43·35	4·47	0·224	∞	„
	219·8	44·40	5·17	0·193	∞	„
	224·3	44·80	5·63	0·178	∞	„ etwas Sedimentation
	225·2	44·95	6·17	0·162	∞	„
	204·5	40·15	3·48	0·287	1·0	Δt: 11·1; Δp; 4·00; ΔD: 0·022
7·50%	207·2	40·60	2·47	0·405	0	keine
	211·0	42·55	2·64	0·379	0	schwach
	212·7	43·20	2·76	0·362	↗	milchig, bläulich
Molenbruch	213·45	43·75	2·89	0·346	0·238	„ „
0·0251	216·85	45·00	3·02	0·331	0·623	milchig und rot, Beginn 216·6
	218·3	45·80	3·11	0·322	↘	intensiv blau und rot
	218·55	45·80	3·09	0·323	26	
	219·3	46·20	3·14	0·319	∞	nur noch unten intensiv
	224·0	47·85	3·32	0·301	∞	nur noch unten, oben klar
	233·2	51·25	3·61	0·277	∞	keine
	236·9	52·25	3·78	0·265	∞	„
	244·4	54·10	4·02	0·249	∞	„
	217·0	45·15	3·05	0·328	1·0	Δt: 23·4; Δp: 9·00; ΔD: 0·063
11·9%	208·1	41·0	1·92		0	
	218·2	45·15	2·12		0	
	224·0	47·90	2·26		0	
Molenbruch	226·3	48·90	2·32		0	
0·0401	229·0	50·15	2·38		0·667	
	231·7	51·15	2·45		0·915	
	231·7	51·15	2·48		1·24	
	235·6	53·00	2·53		3·76	
	239·4	54·60	2·65		∞	
	243·4	56·05	2·75		∞	
	231·7	51·15	2·48		1·0	Δt: 38·3; Δp: 15·00; ΔD: —·—

Tabelle 4. Grenzkurven der Resorcinlösungen.

x	t	p	v	D	Gas : Flüssigkeit
0·912%	190·05	34·00	2·66	0·376	0
	195·13	36·55	3·09	0·324	0
	196·10	37·00	3·30	0·303	0
	196·56	37·15	3·61	0·286	↗
Molenbruch	196·87	37·20	3·71	0·270	0·44
0·00618	196·92	37·30	3·76	0·266	1·06
	196·93	37·25	3·78	0·265	1·40
	196·94	37·25	3·76	0·266	1·10
	196·96	37·30	3·81	0·262	1·20
	197·50	37·45	4·25	0·235	∞
	198·00	37·40	4·90	0·204	∞
	197·83	36·90	5·40	0·185	∞
	197·30	35·85	6·43	0·156	∞
	195·10	34·30	7·22	0·138	∞
1·89%	190·0	33·80	2·53	0·395	0
	197·0	37·10	2·86	0·350	0
	200·0	38·10	3·23	0·310	0
	200·8	38·40	3·40	0·294	↗
Molenbruch	201·65	38·75	3·82	0·262	0·485
0·0130	201·63	38·80	3·68	0·272	1·085
	201·75	38·80	3·70	0·272	0·930
	202·4	38·90	3·92	0·255	2·78
	203·3	39·25	4·10	0·244	∞
	204·8	39·65	4·46	0·215	∞
	206·3	39·80	4·95	0·202	∞
	206·8	39·45	5·37	0·186	∞
	207·7	38·80	5·95	0·168	∞
	207·5	38·15	6·50	0·154	∞
	207·0	—	7·40	0·135	∞
4·33%	194·80	(34·55)	2·40	0·416	0
	201·00	(37·55)	2·60	0·384	0
	202·90	(38·40)	2·66	0·376	0
	205·30	39·60	2·86	0·350	0
Molenbruch	208·25	40·80	3·10	0·322	0
0·0300	209·85	41·40	3·31	0·302	0·112
	210·27	41·55	3·36	0·298	0·333
	211·10	41·90	3·46	0·289	1·22
	211·12	41·95	3·48	0·287	1·12
	213·03	42·60	3·68	0·272	3·34
	214·90	43·20	3·86	0·259	∞
	220·0	44·70	4·35	0·230	∞

3. Die Grenzkurve im Temperatur-Druckdiagramm.

Die T—p-Beziehungen ergeben sich aus den Daten der Tabellen 1 bis 4 und sind für die Phenanthren- und Resorcinlösungen in den Diagrammen Fig. 5 und 6 dargestellt. Man sieht zunächst, bis zum kritischen Punkt ist der Druck eine eindeutige Funktion der Temperatur, und zwar hier recht angenähert gradlinig, d. h. bei einer gegebenen Temperatur stellt sich automatisch immer durch Ver-

dampfen oder Kondensation von Äther die Sättigungskonzentration ein. Vom kritischen Punkt an biegt die Kurve nach kleineren Drucken ab, der Sättigungsdruck entspricht hier nicht mehr der tatsächlich vorhandenen Konzentration, sondern einer scheinbar kleineren. An der Hand der Phasenregel wird das Verhalten sofort klar: solange das Verteilungsverhältnis des gelösten Stoffes zwischen beiden Phasen

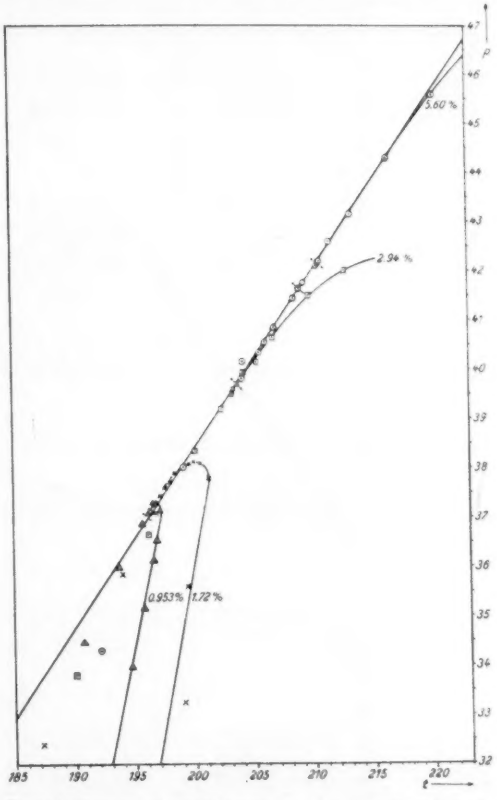


Fig. 5. Druck-Temperatur-Diagramm der Phenanthrenlösungen.

konstant ist, muss der Sättigungsdruck als einziger Freiheitsgrad durch die Temperatur eindeutig festgelegt werden, und dies ist bis zur Erreichung des kritischen Punktes erfüllt. Bei weiterer Volumvergrösserung muss sich der Verteilungskoeffizient ändern, da der Sättigungsdruck von der Menge der vorhandenen Phasen abhängt; der Charakter der Lösung muss sich also inzwischen geändert haben, und zwar vermutlich derart, dass nicht mehr jedes einzelne Molekül

als Zentrum einer zusammenziehenden Kraft wirkt, sondern ein Verband von zwei oder mehr Molekülen, so dass also in dem Falle, dass der gelöste Stoff sich unten im Rohr mit nur noch wenig Äther befindet, er gewissermassen assoziiert erscheint. Hiermit wird auch die Grenzkurve im Temperatur-Dichtediagramm klar, die ja nichts anderes als die Wiederspiegelung derartiger Verhältnisse darstellt.

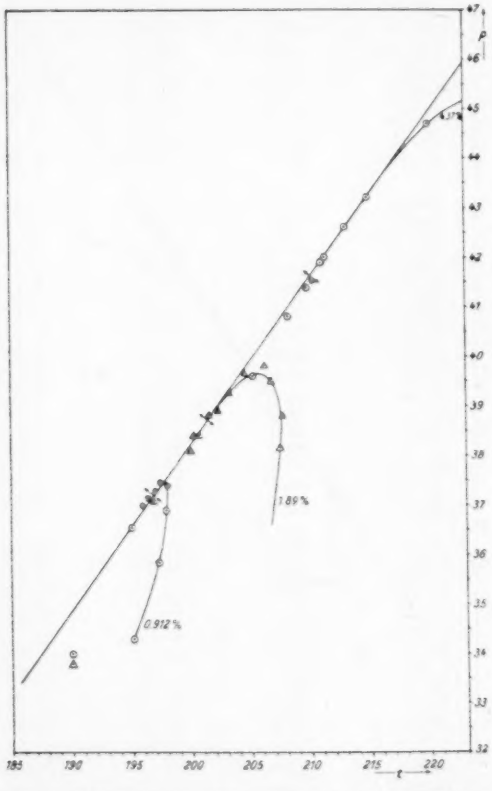


Fig. 6. Druck-Temperatur-Diagramm der Resorcinlösungen.

4. Die Veränderung der kritischen Elemente der Lösungen gegenüber dem reinen Lösungsmittel.

Über die Veränderung der kritischen Werte der Lösungen von Phenanthren, Benzil, Triphenylmethan und Resorcin in Äther mit der Konzentration des gelösten Stoffes geben die Schlussreihen der Tabellen 1 bis 4 Auskunft. Wenn man sich die Werte der Temperaturerhöhung gegen die im Molenbruch ausgedrückte Konzentration auf-

Tabelle 5. Erhöhung der kritischen Temperatur durch den gelösten Stoff.

Messungen von Schröer an Phenanthren in Äther					Messungen von Centnerszwer an Phenanthren in Äther				
g %	Molenbruch	t_{kr}	Δt	K_{Mol}	g/100 Äther	Molenbruch	t_{kr}	Δt	K_{Mol}
0·953	0·00394	196·00	2·60	48·6	2	0·00832	201·4	7·0	62·2
1·72	0·00725	198·20	4·80	49·7	4	0·0166	207·8	13·4	59·6
2·94	0·0126	202·55	9·15	55·0	5	0·0208	210·9	16·5	58·7
3·425	0·0147	203·50	10·10	52·5	6	0·0250	214·5	20·1	59·6
5·05	0·0222	208·65	15·25	53·7	8	0·0333	219·6	25·2	56·1
5·60	0·0246	210·37	16·97	54·0					
Benzil in Äther					Benzil in Äther				
1·03	0·00372	196·00	2·60	53·0	2	0·00705	200·8	6·4	67·1
1·90	0·00682	198·85	5·43	58·5	4	0·0141	206·3	11·9	62·5
2·31	0·00828	200·18	6·78	59·3	6	0·0212	212·3	17·9	62·7
3·85	0·0141	205·10	11·70	63·8	8	0·0282	215·5	21·1	55·3
4·59	0·0169	207·10	13·70	59·2					
5·78	0·0215	209·90	16·50	58·5					
Triphenylmethan in Äther					Triphenylmethan in Äther				
1·35	0·00460	197·10	3·70	66·9	2	0·00607	201·0	6·6	80·5
1·86	0·00576	198·50	5·10	66·9	4	0·0121	206·8	12·4	75·7
3·90	0·0124	204·5	11·10	69·5	6	0·0182	213·7	19·3	78·5
7·50	0·0251	217·0	23·4	76·0	8	0·0243	249·0	24·6	75·0
11·9	0·0401	231·7	38·3	78·5	16	0·0486	240·6	46·2	70·5
Resorcin in Äther					Resorcin in Ähter				
0·912	0·00618	196·95	3·55	43·0	2	0·0135	203·3	8·9	49·0
1·89	0·0130	201·55	8·15	46·4	4	0·0269	211·0	16·6	45·6
4·37	0·0300	210·90	17·5	44·0	6	0·0403	219·1	24·7	45·3
					8	0·0539	227·5	33·1	45·5

trägt, so würde man sehen, dass diese nahezu auf einer Geraden liegen, d. h., die von CENTNERSZWER trotz des Ganges vermutete geradlinige Abhängigkeit besteht zu Recht. In Tabelle 5 sind unsere Ergebnisse den CENTNERSZWERschen gegenübergestellt. In der letzten Spalte ist unter K_{Mol} die molare Erhöhung der kritischen Temperatur eingetragen, d. h. die Temperatur, bei der Flüssigkeits- und Gasvolumen beim Verschwinden des Meniscus gleich sind. Wie man sieht, schwanken auch unsere Werte, ohne jedoch einen ausgesprochenen Gang zu zeigen; denn dass der Wert der ganz niedrigen Konzentration jedesmal herausfällt, ist wohl sicher als ein methodsicher Fehler zu deuten, der sich leicht durch das Abpumpen nach dem zweiten Ansetzen (siehe S. 369) ergeben kann.

Die Erhöhung des kritischen Druckes ist ebenfalls eine lineare Funktion der Konzentration. Man ersieht es auch graphisch aus dem Diagramm Fig. 5 und 6, wo die kritischen Punkte durch einen Pfeil gekennzeichnet sind.

Das kritische Volumen wird vielleicht in einer nicht ganz geradlinigen Art verkleinert, genaueres kann hier nicht ausgesagt werden.

5. Versuche zur retrograden Kondensation.

An einigen Röhrchen ist die Erscheinung der retrograden Kondensation bei isothermer Beobachtung messend verfolgt worden. Tabelle 6 gibt einen Auszug der Beobachtungen, und das Diagramm Fig. 7 die graphische Darstellung. Wie man sieht, tritt die retrograde Kondensation nur innerhalb relativ enger Volumgrenzen ein, in diesem Gebiet ist jedoch die Änderung des Flüssigkeitsvolumens bedeutend, und

Tabelle 6. Retrograde Kondensation.

Phenanthren 1·73%, $t = 198·57°$			Benzil 4·59%, $t = 207°$		
Druck	Gesamtvolum mm³	Volum der flüssig. Phase mm³	Druck	Gesamtvolum mm³	Volum der flüssig. Phase mm³
34·45	746	2·5	40·05	938	75
35·80	650	5·6	40·45	873	91
36·60	580	16·6	41·10	800	118
37·65	492	36·5	41·50	721	170
38·05	445	52	41·75	675	170
38·25	427	66	41·85	659	140
38·45	397	81	41·90	656	5·3
38·45	392	62	41·95	655·5	0
38·45	389	14·5			
38·45	388·7	0			

Tabelle 7. Lösungsisothermen.

Äther			Phenanthren: 0·953%				Benzil: 1·02%			
p_0	v_0	β	p	v	v_0-v	A	p	v	v_0-v	A
				$t = 200°$						
35	7·77	0·0810	35	7·67	0·10	39	35	7·38	0·39	164
36	7·13	0·0910	36	6·95	0·18	67	36	6·82	0·31	119
37	6·45	0·1060	37	6·19	0·26	87	37	6·12	0·33	111
38	5·69	0·1330	38	5·29	0·40	111	38	5·33	0·36	100
39	4·80	0·1910	39	4·15	0·65	131	39	4·22	0·58	116
40	3·65	0·1730	40	3·30	0·35	79	40	3·30	0·35	79
41	3·22	0·0770	41	3·00	0·22	112	41	2·95	0·27	139
42	3·00	0·0580	42	2·82	0·18	123	42	2·78	0·22	151
43	2·84	0·0440	43	2·71	0·13	117	43	2·67	0·17	156
44	2·73	0·0340	44	2·64	0·09	103	44	2·60	0·13	152
45	$2·64_5$	0·0270	45	2·58	$0·06_5$	92	45	2·55	$0·09_5$	140
47	2·55	0·0175	47	2·50	0·05	107	47	2·47	0·08	188
50	$2·44_5$	0·0110	50	2·40	$0·04_5$	159	50	2·40	$0·04_5$	159
55	2·35	0·0070	55	2·32	0·03	157	55	2·30	0·05	314
60	2·29	0·0060	60	(2·30)	—	—	60	2·23	0·06	500
65	2·23	0·0055	65	(2·25)	—	—	65	2·18	0·05	470
				$t = 210°$						
38	7·43	0·0650	38	7·35	0·08	41	38	7·22	0·21	117
39	6·95	0·0680	39	6·85	0·10	52	39	7·74	0·21	115
40	6·48	0·0720	40	6·36	0·12	61	40	6·27	0·21	111
41	6·02	0·0775	41	5·87	0·15	74	41	5·78	0·24	122
42	5·55	0·0840	42	5·36	0·19	90	42	5·29	0·26	125
43	5·07	0·0915	43	4·85	0·22	98	43	4·80	0·27	122
44	4·59	0·1005	44	4·34	0·25	105	44	4·33	0·26	109
45	4·14	0·1010	45	3·93	0·21	89	45	3·91	0·23	100
46	3·77	0·0815	46	3·59	0·18	96	46	3·56	0·21	113
47	3·47	0·0650	47	3·31	0·16	108	47	3·28	0·19	130
48	3·23	0·0525	48	3·12	0·11	91	48	3·07	0·16	137
49	3·05	0·0425	49	3·00	0·05	(46)	49	2·94	0·11	115
50	2·94	0·0355	50	2·90	0·04	(42)	50	2·85	0·09	113
52	2·79	0·0245	52	2·76	0·03	(42)	52	2·71	0·08	148
55	2·65	0·0165	55	2·63	0·02	(33)	55	2·60	0·05	133
60	2·49	0·0100	60	2·48	—	—	60	2·46	0·03	120
65	$2·39_5$	0·0082	65	2·39	—	—	65	2·37	$0·02_5$	119

Äther			Benzil: 2·30%				Äther			Benzil: 2·30%			
p_0	v_0	β	p	v	v_0-v	A	p_0	v_0	β	p	v	v_0-v	A
					$t = 220°$								
41	7·21	0·0530	41	7·00	0·21	147	49	4·54	0·0740	49	4·05	0·49	312
42	6·89	0·0540	42	6·62	0·27	195	50	4·26	0·0665	50	4·79	0·47	339
43	6·53	0·0555	43	6·22	0·31	225	52	3·80	0·0520	52	3·42	0·38	360
44	6·17	0·0570	44	5·84	0·33	240	55	3·32	0·0340	55	3·09	0·23	340
45	5·82	0·0595	45	5·46	0·36	256	57	3·12	0·0270	57	2·93	0·19	358
46	5·48	0·0620	46	5·08	0·40	282	60	2·91	0·0210	60	2·78	0·13	314
47	5·15	0·0650	47	4·72	0·43	296	65	$2·69_5$	0·0145	65	2·62	$0·07_5$	250
48	4·83	0·0690	48	4·37	0·46	306	70	2·57	0·0105	70	2·50	0·07	334

zwar um so bedeutender, je näher man der kritischen Temperatur ist. Die Lage der Erscheinung gestattet, den kritischen Punkt einer Lösung exakt zu definieren. Er stellt die Grenztemperatur dar für die normale und die retrograde Kondensation, unterhalb T_{kr} ist die Kondensation immer normal, oberhalb dagegen retrograd bis zum Punkt der maximalen Temperatur der Kondensation (R), wo sie ebenfalls wieder (und zwar zum letzten Male) normal verläuft.

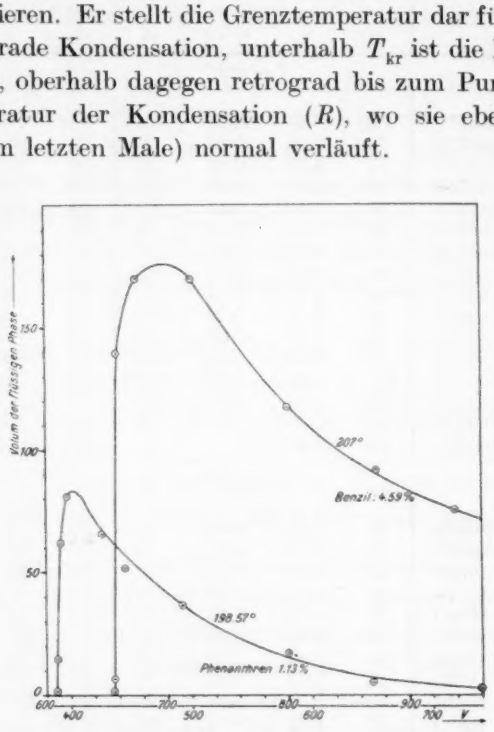


Fig. 7. Retrograde Kondensation der Lösungen.

6. Die Isothermen.

Einige der aufgenommenen Isothermen sind in der Tabelle 7 wiedergegeben, die graphische Darstellung findet sich im Diagramm Fig. 8. Zunächst zeigt sich die WILIPsche Beobachtung über die Verschiebung der Isothermen (S. 368) vollauf bestätigt; die zu einer bestimmten Temperatur des reinen Äthers gehörende Isotherme einer Lösung scheint gewissermassen eine Isotherme des Äthers von niedrigerer Temperatur zu sein. Weiterhin sieht man aus den Spalten der Tabellen, die mit $v_0 - v$ bezeichnet sind, und die die Volumkontraktion darstellen, dass diese Verringerung des spezifischen Volumens nicht überall die gleiche ist, vielmehr tritt ein deutliches Maximum auf. Die Erklärung findet sich leicht: Ganz allgemein lässt sich eine Wirkung der gelösten Moleküle auf die Lösungsmoleküle

annehmen, und zwar wird diese sich als eine Vergrösserung des Binnendruckes anzeigen, d. h. beim Vorgang der Auflösung erfährt das System eine Kontraktion. In der Umgebung des kritischen Punktes ist nun, wie in der III. Mitteilung festgestellt wurde, der Kompressibilitätskoeffizient beträchtlich gross, d. h. die Materie leicht zusammendrückbar. Bei gleichbleibender komprimierender Kraft der gelösten Moleküle (und dies wird vermutlich in erster Näherung zutreffen) müssen also mit Erreichung dieser Gebiete bedeutende Effekte auftreten. Tatsächlich sieht man einen durchaus parallelen Gang. Zur

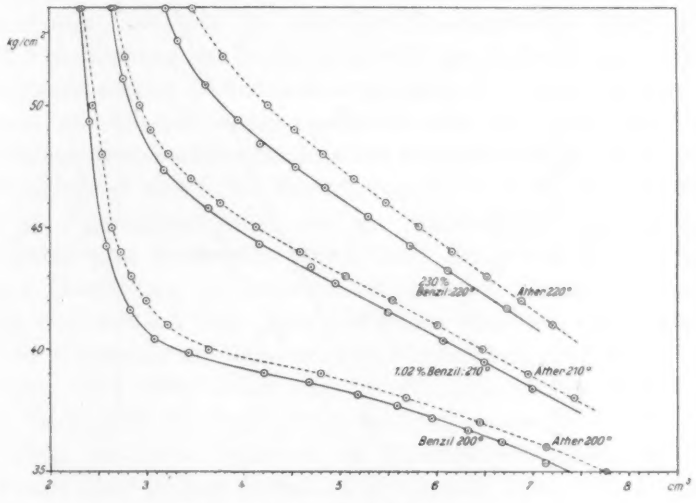


Fig. 8. Isothermen der Lösungen.

Prüfung braucht man nur einmal die von den gelösten Molekülen geleistete Arbeit zu errechnen, wie es in der letzten Spalte der Tabelle 7 geschehen ist, hier ist die direkte Volumkontraktion unter Abzug des Volumens der gelösten Substanz mit dem jeweils herrschenden Druck (der Vorgang ist isobar gedacht) multipliziert und durch die Kompressibilität dividiert worden. Grössenordnungsmässig sind die Zahlen gleich, mehr kann auch hier nicht erwartet werden, da es sich um kleine Differenzen handelt, auch die Kompressibilitäten nicht so genau bekannt sind; bei kleinen Volumen scheinen die Werte jedoch zu steigen, ein Verhalten, das nicht unwahrscheinlich wäre, und auf eine stärker komprimierende Wirkung bei dichterer Lagerung hindeuten würde.

7. Die Isopyknen.

Von BEATTIE[1]) ist gezeigt worden, dass die Isopyknen des Äthers („Isometric lines") einen vollständig geradlinigen Verlauf aufweisen, d. h. $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ ist oberhalb der kritischen Temperatur konstant. Eigene, noch unveröffentlichte Untersuchungen haben dies bestätigt. Es erhob sich die Frage, ob durch die Auflösung von Substanzen im Äther

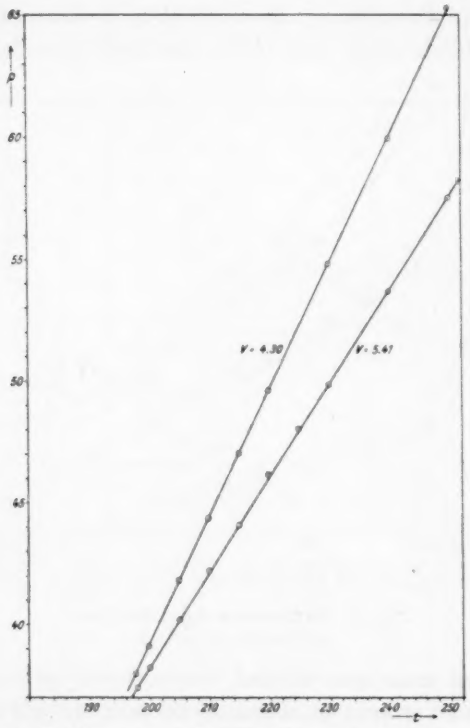


Fig. 9. Isopyknen der 1·03 % igen Benzillösung.

dieses Verhalten geändert würde. Zwei Versuche mit einer Benzillösung, die allerdings nicht sehr konzentriert war, scheinen diese Frage in dem Sinne zu beantworten, dass kein Unterschied zwischen der Lösung und dem reinen Lösungsmittel besteht (Fig. 9).

Schlussfolgerungen.

Wenn wir jetzt rückblickend eine Verwertung des experimentellen Materials versuchen wollen, so werden wir etwa zu folgenden

[1]) BEATTIE, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1123. 1927.

Vorstellungen geführt: Zunächst haben die Dichte-Grenzkurven gezeigt, dass unterschieden werden muss zwischen den Zuständen der Lösung bei kleinerem Volumen, wo das System aus wenig gelöster Substanz in viel lösender Phase besteht, und den Zuständen grosser Volumen, wo die Verhältnisse umgekehrt sind. Wir wollen uns hier nur mit den ersten beschäftigen. Die der Molzahl proportionale Erhöhung der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes besagt, dass die Wirkung, die zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel besteht, sich additiv aus der Zahl der beteiligten Moleküle zusammensetzt. Diese Auffassung wird des weiteren durch die Isothermenbeobachtungen gestützt, die eine der Konzentration direkt proportionale Verschiebung der Isothermen nach der flüssigen Seite aufweist, und zugleich scheint es hier wahrscheinlich, dass jedes Molekül nicht anders als ein Äther-Flüssigkeitsteilchen wirkt, wobei über das Flüssigkeitsteilchen weiter nichts konkreteres ausgesagt werden soll, als dass es mit geringerer kinetischer Energie begabt ist, dafür aber in höherem Masse zur Aggregation neigt, also den Binnendruck vergrössert. Wie beim Äther nun bestimmte Druck- und Temperaturwerte zur endgültigen Beseitigung der zusammenhängenden flüssigen Phase notwendig sind, so auch hier. Dass hierbei die Einflüsse etwas spezifisch sind und in besonderem Masse von der Flüchtigkeit des gelösten Stoffes abhängen, wird nicht weiter verwundern. Der Schluss, dass für den Äther, der ja doch die Hauptmenge des Systems ausmacht, die gelösten Teile nicht viel mehr bedeuten als Flüssigkeitsteilchen der eigenen Art, findet seine weitere Stütze in der Geradlinigkeit der Isopyknen.

(Die ursprünglich gehegte Hoffnung, dass die am Wasser gezogenen Folgerungen durch diese Untersuchung eine Stützung und Erweiterung bekämen, hat sich somit nicht erfüllt.) Es bleibt nur noch festzustellen, dass die Verhältnisse beim Äther einfacher liegen, und sich Wasser und Äther auch im kritischen Zustand als Lösungsmittel unterscheiden. Eine exaktere Fassung der theoretischen Folgerungen wird in Kürze erfolgen.

Zusammenfassung.

1. An einer Reihe von Lösungen von Triphenylmethan, Phenanthren, Benzil und Resorcin in Äther wurden die Grenzkurven im Temperatur-Dichte- und Temperatur-Druckdiagramm aufgenommen.

2. Die erste Art Kurven zeigt sich aus zwei Kurven zusammengesetzt, die zwei unterscheidbaren Systemen angehören. Die zweite

Art Kurven zeigt ein konstantes $\frac{\partial p}{\partial t}$ bis zum kritischen Punkt der Lösung, von dort ein Abbiegen zu kleineren Werten.

3. Die Erhöhung der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes gibt eine Bestätigung der CENTNERSZWERschen Ergebnisse und ist der Anzahl der aufgelösten Mole proportional bis zu ziemlich hohen Konzentrationen.

4. Die Opalescenzerscheinungen, die das Homogenwerden des Systems begleiten, sind wesentlich intensiver als beim reinen Äther.

5. Die retrograde Kondensation wurde an einigen Beispielen isotherm und quantitativ verfolgt.

6. Die Isothermen der Lösungen sind stark nach der Flüssigkeitsseite verschoben, und zwar am stärksten im Gebiet grosser Kompressibilität des reinen Äthers.

7. Die Isopyknen der Lösungen zeigen ebenso wie beim reinen Äther einen geradlinigen Verlauf.

8. Für die experimentellen Ergebnisse wird eine kurze theoretische Deutung versucht.

Die vorliegende Arbeit wurde vor 2 Jahren auf Anregung von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. W. MARCKWALD begonnen und nach mehrfachen Unterbrechungen im Mai 1929 fertiggestellt. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. MARCKWALD, danke ich auch an dieser Stelle vielmals für sein unermüdliches Interesse.

Herrn Prof. BODENSTEIN, dem Direktor des Instituts, bin ich für die bereitwillige Überlassung der Institutsmittel zu grossem Dank verpflichtet.

Wie die II. und III. Mitteilung, so ist auch diese Arbeit in dankenswerter Weise durch Mittel der Städtischen JAGOR-Stiftung gefördert worden.

Die vorliegende Arbeit führte ich als Stipendiat der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft aus, der ich für ihre Unterstützung ebenfalls danken möchte.

Berlin, Physikal.-Chem. Institut der Universität.

Bücherschau.

Colloid Chemistry, Theoretical and Applied. By selected international contributors. Collected and edited by JEROME ALEXANDER. Bd. II. Biology and Medizine. 1029 Seiten. Chemical Catalog Comp., New York 1928.

Im Jahre 1926 erschien der I. Band des gross angelegten Werkes Theorien und Methoden (besprochen in dieser Zeitschrift 1926, Bd. 74, S. 466 von A. KUHN), jetzt Band II Biologie und Medizin. Ein III. Band Technische Anwendungen der Kolloidchemie ist in Vorbereitung. Insgesamt sind mehr als 175 der bedeutendsten Fachleute des In- und Auslandes an der Mitarbeit beteiligt. Es gibt wohl kaum ein Gebiet der Biologie und Medizin, dass sich nicht auch als kolloidchemisches Problem behandeln lässt und dadurch eine Förderung und Klärung erfahren kann. Die 57 Abhandlungen von fast 60 Autoren in Band II sind meist von anerkannten Fachleuten geschrieben und entstammen den verschiedensten Gebieten der Physiologie und klinischen Medizin. J. ALEXANDER selbst und C. E. BRIDGES E. B. WILSON, R. HÖBER, A. LUMIÈRE, SCHADE, MARY, WATERMAN, haben Beiträge geliefert über allgemeine Fragen der physikalischen Chemie und Physik zum Problem der lebenden Zelle und zur Medizin. Das Verhalten der Kolloide gegen x-Strahlen, Alterungsvorgänge, kurz ihre physikalischen Eigenschaften werden von W. BRAGG, ROCASOLANO, DHAR und BOTTAZZI beschrieben. H. YOE berichtet über Nephelometrie und Colorimetrie. Die W. PAULIsche Schule, M. H. FISCHER und BR. ROBERTSON geben ihre Ansichten über die Kolloidnatur der Proteine. Das Kapitel über die Enzyme enthält Beiträge von S. BREDIG, R. WILLSTÄTTER, R. K. CANNAN und A. FODOR. Abhandlungen über Protoplasma, tierische Leuchtstoffe (E. N. HARVEY) und Mikromanipulatorgebrauch reihen sich in bunter Folge an. Die Bakteriologie und Serologie fordern naturgemäss eine besonders eingehende Berücksichtigung der kolloidchemischen Tatsachen, und ist mit Namen wie LEO LOEB, CH. E. SIMON und F. D'HERELLE, J. S. FALK, E. J. FULMER, L. REIMER, R. L. KAHN, P. LECOMTE DU NOÜY, J. G. M. BULLOWA vertreten. Die amöboide Bewegung, Phagocytose, das filtrierbare Virus, Bakteriophagen, Syphilisdiagnose, Immunitätstheorie, lauter Fragen, die heute im Brennpunkt wissenschaftlicher Forschung stehen, finden vom Standpunkt der Kolloidchemie eine neue und schärfere Beleuchtung. Kolloidchemische Vorgänge im befruchteten Ei, in den pflanzlichen Zellen, bei Steinbildung, das Problem des Entzündungsprozesses, Intoxikation durch Verbrennung sind in Einzelbeiträgen bearbeitet. Tuberkulose und Tumorgenese und ihre Behandlung werden von A. MARY, N. WATERMAN, A. KOTZAREFF und W. NAKAHARA von kolloidchemischen Gesichtspunkten aus diskutiert und neue Wege gezeigt. F. V. v. HAHN betrachtet sogar die Vitamine mit den Augen des Kolloidchemikers. Die Pharmacie und Pharmakologie ist vertreten durch I. U. LLOYD, H. HANDOVSKY, SPENCER und W. KOPACZEWSKI. Den Abschluss bildet ein Neudruck der berühmten Arbeit von JACQUES LOEB (1922) über kolloidales Verhalten von Eiweiss.

Überblickt man die grosse Zahl der bunten aber interessanten Arbeiten, die hier nicht alle angeführt werden können, so freut man sich, dass die fast klassisch zu nennenden Lehrbücher von BAYLISS und HÖBER gerade in den Problemen eine Fortführung erfahren, die noch dauernd im Fluss sind und sich für eine lehrbuchmässige Behandlung nicht eignen. Zu einzelnen Fragen nimmt der Herausgeber

selbst in kurzen Anhängen Stellung. Das Schrifttum ist zumeist eingehend gesammelt. Das Buch wird für jeden naturwissenschaftlich eingestellten Mediziner sehr wertvoll sein, aber auch dem Chemiker manche neue Probleme aufzeigen.

Die Ausstattung des Buches ist gut, die zahlreichen Abbildungen sind einfach.

B. Flaschenträger.

Lehrbuch der Physik in elementarer Darstellung von ARNOLD BERLINER. 4. Auflage. X + 658 Seiten mit 802 Abbildungen. Julius Springer, Berlin 1928. Preis geb. M. 19.80.

Die Besprechung der 3. Auflage des BERLINERschen Lehrbuchs der Physik wurde in dieser Zeitschrift von einem Physiker übernommen, der auf die hervorragende Lösung des schwierigen Problems hinwies, die moderne Physik unter Verzicht auf alle speziellen mathematischen Ableitungen darzustellen. Über die schon nach 4 Jahren erscheinende 4. Auflage sollen vom Standpunkt des Chemikers, der ja gerade zu denen gehört, für die BERLINER sein Buch geschrieben hat, einige ergänzende Worte gesagt werden. Der Referent glaubt sich im Einverständnis mit den meisten, die die Physik nicht als Hauptfach studierten, dass die wahre Grundlage unserer physikalischen Kenntnisse und unseres physikalischen Gefühls nicht von den grossen Physikvorlesungen in den ersten Semestern, sondern von der Schulzeit stammt. Zu einer so gründlichen selbst erarbeiteten Erfahrung hat man meistens keine Zeit mehr, wenn man sich intensiv seinem Spezialstudium widmet. So kommt es oft vor, wenn man sich über notwendige physikalische Grundbegriffe orientieren will, dass man zu seinen alten Schulbüchern greift. Für die moderne Entwicklung der Physik sind diese aber manchmal — nicht immer! — doch zu alt, und hier hilft uns nun der „BERLINER". Bei zahlreichen Stichproben aus möglichst entlegenen Gebieten war Referent immer wieder überrascht und erfreut, über die Einfachheit und Korrektheit, mit der in diesem Lehrbuch der Physik gerade das gesagt wird, was man sucht. Auf dem eigenen Spezialgebiet braucht man ja nicht nachzuschlagen; man tut es gelegentlich, um zu kontrollieren, und auch hier ist man erstaunt, mit welchem Takt der Verfasser aus der Fülle des in den neuesten Heften der wissenschaftlichen und technischen Zeitschriften publizierten Materials nur das wirklich Gesicherte übernommen hat. Man sagt oft, dass es ein Massstab für den wirklichen Wert einer Leistung ist, ob sie in ein Lehrbuch aufgenommen wird oder nicht. Aber es muss dann ein Lehrbuch wie dieses sein, das hoffentlich noch in zahlreichen Auflagen erscheinen wird. *F. Weigert.*

Elementi di Chimica Organica con Trattazione Particolare della Chimica di Guerra (Elemente der organischen Chemie mit besonderer Berücksichtigung der Kriegschemie), von MICHELE GIUA. 288 Seiten mit 39 Abbildungen. Rosenberg & Sellier, Turin 1928.

Das Werk ist entstanden aus Vorlesungen, die der Autor an der Ingenieurschule und der Militärakademie für Artilleriewesen und Genietruppen in Turin gehalten hat. Die Auswahl des Stoffes ist infolgedessen den Bedürfnissen dieser Hörerkreise angepasst. Ausführlich behandelt sind alle diejenigen Stoffe und Prozesse, die in der Technik Anwendung gefunden haben. Die für diese Zwecke gebräuchlichsten Apparaturen sind in den oben genannten Abbildungen schematisch wieder-

gegeben. Wie schon im Titel angedeutet, haben die Sprengstoffchemie und die Chemie der Gaskampfstoffe eine besondere Würdigung erfahren. Die Theorien der organischen Chemie werden nur kurz skizziert, soweit es eben zum Verständnis der im Mittelpunkt des Interesses stehenden Dinge erforderlich ist. Diejenigen Kapitel der Chemie, die lediglich wissenschaftliche Bedeutung haben, sowie die Naturstoffe und damit zusammenhängende Gebiete werden nur kurz gestreift oder überhaupt nicht behandelt, z. B. die Purine, die Alkaloide, Aminosäuren und Eiweissstoffe.

Was die Einteilung des Stoffes anbelangt, so macht der Autor hier den Versuch, einen neuen Weg zu beschreiten. Um den Zusammenhang der Derivate mit den Kohlenwasserstoffen, von denen sie sich ableiten, besonders sinnfällig zu machen, legt Verfasser als Einteilungsprinzip den Oxydationsgrad der Derivate zugrunde und behandelt so im Anschluss an jeden einzelnen Kohlenwasserstoff seine Halogenabkömmlinge und die von ihm abgeleiteten Oxydationsprodukte. Die Durchführung dieses Prinzips wird indessen nicht konsequent befolgt und bringt daher manche Ungereimtheiten mit sich, z. B. werden die Ester, Nitroverbindungen, Amine usw. erst nach der Besprechung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe behandelt, während sie zweckmässig wohl im Anschluss an die Halogenderivate oder Alkohole ihren Platz gefunden hätten. Die lobenswerte Absicht des Verfassers, das Gedächtnis der Leser so wenig wie möglich zu belasten, dürfte durch seine Methode der Einteilung kaum besser verwirklicht sein, als bei anderen guten Lehrbüchern.

Ohle.

Gallerten und Gele in allgemein kolloidchemischer, biologischer und technischer Hinsicht. VII. Verhandlungsbericht der Kolloid-Gesellschaft. Hauptvorträge gehalten auf der 7. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft in Hamburg vom 20. bis 22. September 1928. Herausgegeben von Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig. (Sonderheft der Kolloid-Zeitschrift, Bd. 46, H. 4.) 128 Seiten mit 56 Abbildungen und 2 Tafeln. Theodor Steinkopff, Dresden. Preis M. 8.—.

Das Heft enthält die folgenden Vorträge: Wo. Ostwald: Überblick über das Gebiet der Gallerten und Gele. W. B. Hardy: Freie und gebundene Flüssigkeit in Gelen. R. O. Herzog und K. Weissenberg: Über die thermische, mechanische und röntgenoptische Analyse der Quellung. H. Freundlich: Über Thixotropie. P. A. Thiessen: Seifengele. Martin H. Fischer: Über den Verlauf der Abkühlungskurven bei gelatinierenden Systemen. Ferner Vorträge von A. Kuhn, J. Speck, R. Auerbach, P. Schmidt, O. Faust, J. Schreiber, W. Stauf, P. P. v. Weimarn, W. Haller und P. P. Kestenbaum.

Eine Anzahl von Vorträgen sind zusammenfassende Darstellungen über die von den Vortragenden in letzter Zeit bearbeiteten Gebiete. Hervorzuheben ist die Arbeit von Herzog und Weissenberg; in ihr wird der programmatische Versuch gemacht zu zeigen, welche Wege zur Klärung der Frage der Quellung, sowie der Struktur von Gelen und Gallerten begangen werden können. Dieser klargeschriebenen und auch manchen neuen Gedanken enthaltenden Arbeit ist allgemeine Verbreitung zu wünschen. Einige weitere Arbeiten beschäftigen sich mit wesentlich technologischen Fragen.

K. Söllner.

Die ätherischen Öle, von E. Gildemeister und Fr. Hoffmann. 3. Auflage von E. Gildemeister. Bearbeitet im Auftrage der Schimmel & Co., AG., Miltitz bei Leipzig. I. Band. XVI + 864 Seiten mit 2 Karten und zahlreichen Abbildungen. Dazu Sonderheft: Tabellen für den Laboratoriumsgebrauch. Verlag der Schimmel & Co., AG., Miltitz bei Leipzig (für den Buchhandel: L. Staackmann, Leipzig) 1928. Preis brosch. M. 28.—, Halbleder M. 32.—.

Das vorliegende Werk, dessen Vorauflagen 1899 bzw. 1910 erschienen sind, hat sich längst die Stellung eines erstklassigen und unentbehrlichen Standardwerkes erworben. Auch die Neuauflage rechtfertigt diesen guten Ruf und wird allen denen, die sich wissenschaftlich und praktisch mit den ätherischen Ölen beschäftigen, hochwillkommen sein.

Es liegt in der Natur der Sache, dass die von Dr. Friedrich Hoffmann stammende „Geschichtliche Einleitung" auch jetzt ziemlich unverändert beibehalten werden konnte. Auch der Abschnitt über „Gewinnung der Riechstoffe aus Blüten durch Extraktion, Enfleurage und Mazeration" entspricht ungefähr den früheren Ausführungen. Grössere Veränderungen und Umarbeitungen haben indes die Kapitel „Hauptbestandteile der ätherischen Öle, natürliche und künstliche Riechstoffe", sowie „Die Prüfung der ätherischen Öle" erfahren, was auch eine Vermehrung der Seitenzahl gegenüber der 2. Auflage (VIII + 697 Seiten) bedingt hat. Diese Vergrösserung des Umfangs hat ihre Ursache in der eingehenden Berücksichtigung der zahlreichen neueren Forschungsergebnisse einerseits, der Notwendigkeit einer Besprechung neuer und verfeinerter Analysenmethoden andererseits. Es ist hervorzuheben, dass neben dem Bestreben nach Vollständigkeit auch die Kritik zu ihrem Rechte gelangt ist. Weiterhin erkennt man aus allem das sichere Urteil des mit der schwierigen Materie wissenschaftlich und praktisch gründlichst vertrauten Fachmanns.

Hervorzuheben ist schliesslich die gediegene Ausstattung, welche sich dem vortrefflichen Inhalt des Werkes aufs beste anpasst. *Johannes Scheiber.*

Membranfilter, Cella- und Ultrafeinfilter, von Gerhart Jander und Josef Zakowski. IX + 193 Seiten mit 35 Figuren im Text. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1929.

Das vorliegende Buch ist der neunte Band der von Zsigmondy herausgegebenen Sammlung „Kolloidforschung in Einzeldarstellungen". Es zerfällt in zwei etwa gleich lange Teile. Im ersten berichtet Jander „Über Membran- und Cellafilter, die Arbeitsweise mit ihnen und ihre Verwendung bei analytisch-chemischen Arbeiten". Als Membranfilter werden gewisse Kollodiummembranen ähnliche Filter bezeichnet, die „beim Eintrocknen von nicht ganz einfach zusammengesetzten Lösungen gewisser Cellulosederivate auf horizontalen Glasplatten hinterbleiben." Cellafilter sind Membranfilter aus reiner Cellulose; sie sind demnach gegen viele Reagenzien beständiger als die gewöhnlichen Membranfilter, insbesondere auch gegen organische Lösungsmittel. Derartige Filter sind gegen mechanische Beanspruchung sehr widerstandsfähig; sie sind mit verschiedener, verschiedenen Verwendungszwecken angepasster Porenweite käuflich und können in einer einfachen Apparatur bequem verwendet werden. An Hand einer Reihe von ausführlich und auch für den Anfänger verständlich geschriebener Beispiele werden die Vorteile

der Membranfilter gegenüber den älteren Filterarten, namentlich Papierfiltern, dargelegt. Ihre Verwendung ist insbesondere überall dort angebracht, wo sehr feinteilige Niederschläge (wie etwa ZnS) oder gelartige Abscheidungen (wie etwa SiO_2) vorliegen. Die vorliegende Darstellung ist durchaus geeignet, diese bis jetzt noch viel zu wenig bekannten arbeitsparenden Methoden in weiteren Kreisen (hoffentlich auch den Unterrichtslaboratorien!) einzuführen. Die Durchsicht dieser zusammenfassenden Darstellung kann deshalb jedem, der viel analytisch oder präparativ zu arbeiten hat, warm empfohlen werden.

Der zweite, von ZAKOWSKI verfasste Teil des Buches berichtet „Einiges über die Strukturen der Membran-, Ultrafein- und Cellafilter, hauptsächlich an Hand der Methoden zur Bestimmung von Porenweiten". Die klare, umsichtige Behandlung der hierher gehörigen Fragen erfolgt unter besonderer Berücksichtigung der neuesten Literatur; dabei wird gezeigt, wie wenig Sicheres wir auf dem doch so wichtigen Gebiet der Membranen wissen und wie komplizierte Verhältnisse hier meist vorliegen. Jedem, der mit Membranen arbeitet, wird die vorliegende Übersicht willkommen und nützlich sein. Die durchwegs elementare Darstellung lässt hoffen, dass das Büchlein über den Kreis der Chemiker hinaus auch bei Biologen und Medizinern die verdiente Beachtung findet. *K. Söllner.*

Die Viskosität der Flüssigkeiten, von EMIL HATSCHEK. 225 Seiten mit 88 Figuren. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1929. Preis geh. M. 13.50.

Das Buch ist 1928 in englischer Sprache erschienen; die vorliegende deutsche Ausgabe hat der Verfasser selbst besorgt.

Zunächst wird die hydrodynamische Theorie der Viskosität in elementarer Weise und mit Rücksicht auf die historische Entwicklung dargestellt, hierauf folgen die Theorie und Praxis der Messmethoden, die Abhängigkeit der Viskosität von Temperatur und Druck, ihre Beziehung zur Konstitution reiner Stoffe, Zähigkeit von Gemischen, die Beziehung zur elektrischen Leitfähigkeit, Viskosität von „pechartigen" Stoffen und kolloiden Lösungen. Den Schluss bildet eine kurze Beschreibung technischer Viskosimeter.

Der Verfasser, welcher bekanntlich selbst erfolgreich über Viskosität, besonders von Kolloiden, gearbeitet hat, wollte in dieser Monographie offenbar eine knappe abgerundete Übersicht alles dessen geben, was heute über Zähigkeit flüssiger Stoffe bekannt ist. Das ist ihm im ganzen gut gelungen, und besonders muss hervorgehoben werden, dass das auf engem Raum zusammengefasste Material recht klar verständlich dargestellt wird. Im einzelnen bleibt gelegentlich ein Wunsch unerfüllt. So gibt der Abschnitt über Viskosität binärer Gemische keine befriedigende Antwort auf die viel diskutierte Frage, ob starke Krümmung in Mischungskurven auf Anwesenheit definierter Verbindungen nach stöchiometrischen Verhältnissen zu deuten ist oder nicht. Aber das darf dem Verfasser nicht zur Last gelegt werden, sondern der oft willkürlichen und oberflächlichen Behandlung dieser Frage in der Literatur. Immerhin hätte ein wesentlicher Punkt betont werden sollen, der allerdings auch fast nirgends beachtet wird. Es ist wohl in vielen Fällen erlaubt, sehr scharfe Maxima der Viskosität vom chemischen Standpunkt aus so zu deuten, dass Verbindungen der Komponenten vorhanden sind, aber mit dem Vorbehalt, dass diese partiell gespalten sind. Denn wenn die Komponenten restlos zur stabilen Verbindung

vereinigt wären, so würde die Viskosität von der Grössenordnung reiner nicht miteinander reagierender Stoffe sein.

In formeller Hinsicht stören die Schreibweise der chemischen Fachausdrücke, die von den Regeln der Deutschen Chemischen Gesellschaft abweicht, ferner ein über das gewöhnliche Mass hinausgehender Missbrauch des Kommas und gelegentliche grammatische Abnormitäten wie das „konzentrische Zylinderproblem".

Dass diese äusserlichen Mängel dem sachlichen Wert des Buches, seiner Nützlichkeit und Brauchbarkeit nicht schaden, braucht wohl kaum ausdrücklich betont zu werden. *C. D.*

Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. Herausgegeben von der Schriftleitung der „Naturwissenschaften". 6. Band. 378 Seiten mit 85 Abbildungen. Julius Springer, Berlin 1927.

Von Abhandlungen, die den Physikochemiker interessieren müssen, enthält dieser Band folgende:

Steinhaus, Ferromagnetische Erscheinungen und magnetische Eigenschaften der Stoffe.

Sponer, Optische Bestimmung der Dissoziationswärme von Gasen.

Cassel, Zur Kenntnis des adsorbierten Aggregatzustands.

Braunbek, Zustandsgleichung und Zustandsbegrenzung des festen Körpers.

Orthmann, Kritische Arbeiten zur elektrostatischen Theorie der starken Elektrolyte.

Bonhoeffer, Eigenschaften der freien Wasserstoffatome.

Brodhun, Entwicklung der Photometrie in diesem Jahrhundert.

Noddack, Das Rhenium.

Die Darstellung der einzelnen Kapitel ist je nach der Sachlage rein berichtend oder kritisch. *C. D.*

Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik, von Otto Sackur †. 2. Auflage, von Cl. v. Simson. 347 Seiten mit 58 Abbildungen. Julius Springer, Berlin 1928.

Das 1912 erschienene Lehrbuch Otto Sackurs hatte sich durch seine geschickte Anlage und die streng und klar gefasste Darstellung rasch viele Freunde erworben. Sackurs ungewöhnliche Begabung zu rezeptiver und produktiver Arbeit und sein sicheres pädagogisches Gefühl hatten es ihm ermöglicht, ein richtiges brauchbares Lehrbuch schon in einem Alter zu schreiben, in dem er noch nicht vergessen hatte, dass für den Studierenden die Schwierigkeit des Verständnisses häufig gerade da aufzutreten pflegt, wo sie der Lehrende nicht erwartet.

Die physikalisch-chemische Thermodynamik hat sich in den vergangenen 15 Jahren hauptsächlich auf dem Gebiet des dritten Hauptsatzes entwickelt. Demgemäss hat die Bearbeiterin diejenigen Teile dem heutigen Stande angepasst, in welchen Kinetik und Quantenlehre Fortschritte bewirkt haben. Im übrigen ist nur wenig geändert.

Als Lehrbuch für Studierende ist auch diese neue Auflage vorzüglich geeignet. *C. D.*

Lehrbuch der physikalischen Chemie, von Dr. KARL JELLINEK, Prof. an der Technischen Hochschule Danzig. 2. Band. 2. vollständig umgearbeitete Auflage. 924 Seiten mit vielen Textfiguren und Tabellen. Ferdinand Enke, Stuttgart 1928. Preis geh. M. 88.—.

Der erste Band dieses Buches, der erst vor kurzer Zeit erschienen ist, wurde an dieser Stelle (**135**, 108) angezeigt. Was damals bezüglich der Gesamtanlage und Behandlung gesagt wurde, gilt auch von diesem Teile.

Er umfasst, nachdem Gase und Flüssigkeiten bereits im ersten Bande behandelt worden waren, zunächst das Verhalten der reinen festen Stoffe und beginnt mit der geometrischen Kristallographie; an diese schliesst sich die Diskussion der Raumgitterlehre. Es folgen Dichte, Elastizität, Wärmeausdehnung, Wärmekapazität, Wärmeleitung, Schmelzen und Erstarren, Oberflächenphänomene, Thermodynamik und Kinetik fester Körper mit einer sehr ausführlichen Darstellung der quantentheoretischen Zusammenhänge, die sich auch auf flüssige Stoffe und Gase erstreckt.

Das nun folgende zweite Buch umfasst die thermodynamische und molekularkinetische Lehre von den verdünnten binären Gemischen verschiedener Aggregatzustände; wie im ersten werden sowohl Theorie wie Experiment in sehr grosser Ausführlichkeit dargestellt.

Druck und Figuren sind wiederum vortrefflich. *C. D.*

Praktische Infinitesimalrechnung, von F. F. P. BISACRE. Berechtigte deutsche Ausgabe unter Mitwirkung von E. TREFFTZ herausgegeben von ERNST KÖNIG. XI + 364 Seiten mit 104 Abbildungen und 5 Bildnistafeln. Teubner, Leipzig 1929. Preis M. 18.—.

Es begegnet dem Physikochemiker immer wieder, dass er nicht weiss, welches Lehrbuch er seinen Studenten als Einführung in die Infinitesimalrechnung empfehlen soll. Denn einerseits muss man an eine solche Einführung gewisse Forderungen bezüglich der Exaktheit stellen, andererseits muss die Darstellung dem Denken des experimentierenden Naturforschers angepasst sein und nur das Notwendigste in leicht fasslicher Form bringen. Diesen beiden Forderungen genügt das vorliegende Buch in weitgehendem Masse. Die nächste Schwierigkeit ist die, nun den Übergang zur Formulierung physikalischer Tatbestände und Probleme zu finden; dieser Aufgabe dienen die bekannten physikalischen bzw. physikalisch-chemischen Aufgabensammlungen. Der Vorzug dieses Buches ist, dass diese Darstellungsmethoden und Aufgaben im engsten Zusammenhang mit der mathematischen Theorie selbst gebracht werden. Bei einer solchen Behandlung kann es leicht geschehen, dass aus den angeführten Anwendungsbeispielen Kapitel eines physikalischen Lehrbuchs werden, und dieser Schwierigkeit ist auch der Verfasser nicht ganz Herr geworden; insbesondere fällt das in dem Abschnitt: Aufgaben aus der Thermodynamik auf; hier hätte sich der Referent eine etwas vielseitigere Anwendung der Infinitesimalrechnung an Stelle der weit angelegten Einführung der Hauptsätze gewünscht. Unter den Anwendungen ist für den physikalischen Chemiker besonders wichtig ein Abschnitt: Aufgaben über den zeitlichen Verlauf chemischer Vorgänge, während die thermodynamischen Aufgaben mehr für den Wärmetechniker zugeschnitten sind. Ausser diesen beiden Abschnitten und den überall eingestreuten Aufgaben rein mathematischen Inhalts und aus der Mechanik umfasst

das Buch an Anwendungen noch einen Abschnitt: Aufgaben aus dem Gebiet der Lehre von der Elektrizität und dem Magnetismus.

Der besondere Charakter dieses Buchs liegt in der grossen Lebhaftigkeit der Darstellung, die sich nicht scheut, auf Einwendungen einzugehen und auf besonders zu beherzigende Dinge immer wieder hinzuweisen. Es ist verständlich, dass bei einer solchen Breite des Anwendungsgebiets hin und wieder kleine Einwendungen über Einzelheiten der Darstellung des physikalischen Sachverhalts zu machen wären, die sich aber in einer späteren Auflage leicht beseitigen liessen. Auch die im allgemeinen gute Übersetzung liesse sich dann an einigen Stellen noch glätten. Referent ist der Überzeugung, dass sich dies Buch bei allen Studenten, denen die Mathematik nur Mittel zum Zweck ist, bald seinen Platz erobern wird, und dass man es ihnen mit gutem Gewissen empfehlen kann. *v. Simson.*

Catalytic Processes in applied chemistry, by T. P. Hilditch, D. Sc. F. i. C. Chapman and Hall Ltd., London 1929.

F. Howard Tripp gibt eine Monographienreihe aus der angewandten Chemie heraus. Ein Band über die Herstellung von Kunstseide ist bereits erschienen, ein zweiter über katalytische Prozesse in der angewandten Chemie liegt soeben vor.

Bei der grossen Bedeutung und der vielfachen ausgedehnten Anwendung der katalytischen Prozesse in der anorganischen und organischen Grossindustrie ist eine Zusammenstellung der Anwendungsgebiete mit einer Übersicht über den Gang der verschiedenen Verfahren von allgemeinem Interesse, zumal die Verfahren nicht nur technologisch dargestellt werden, sondern auch die neueren Ansichten über Katalyse zur Geltung kommen. Der Begriff des katalytischen Prozesses ist gleichzeitig auch auf die Gärungs- und biochemischen Prozesse, soweit sie industrielle Verwendung finden, ausgedehnt. Die zahlreichen, bei den einzelnen Anwendungsgebieten gemachten Literaturangaben sind besonders wertvoll. Neben den Arbeiten von Haber, Bodenstein u. a. finden die von Taylor und der Schule von Princeton, Konstable, Hinshelwood, Rideal, Bancroft, Adams u. a. in weitem Masse Berücksichtigung. *v. Deines.*

Chemikerkalender 1929.

Die diesjährige 50. Ausgabe des allgemein bekannten Werkes weist keine durchgreifenden Änderungen auf. Neu zugefügt wurden im I. Teil eine Umrechnungstabelle, im II. Teil, der mit dem III. Teil in einem Band vereinigt worden ist, eine „Übersicht spezifischer Reaktionen", „Untersuchungen in der Papier-, Zellstoff- und Kunstseidenindustrie", im III. Teil „Aufbau der Materie", ein Abschnitt über „Gesteine" und einer über „Oberflächenspannung". Ein Teil der bereits vorhanden gewesenen Kapitel ist stark umgearbeitet und erweitert worden.

Alle diese Änderungen beweisen wieder, dass auch der jetzige Herausgeber, Herr Koppel, dauernd und mit Erfolg um die Fortentwicklung des Buches bemüht ist -und es im gleichen Sinne weiter zu behandeln gedenkt wie sein Vorgänger W. A. Roth, der den alten Chemikerkalender zu einem modernen Werk gemacht hat und dessen Bild mit Recht dem Jubiläumsjahrgang beigefügt ist. *C. D.*

Eingegangene Bücher.

ABDERHALDEN, EMIL, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. I: Chemische Methoden, Teil 2, 2. Hälfte, Heft 3. Lieferung 287. HABERKANN-FRETWURST, Sulfonieren. STRAUSS-KOULEN, Biologisch wichtige Reaktionen und Reagenzien. (Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1929.) Geh. M. 10.—.

ABDERHALDEN, EMIL, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. IV: Angewandte chemische und physikalische Methoden. Teil 13, Heft 1, Lieferung 288. BENEDICT, Ein transportabler Respirationsapparat für medizinische, anthropologische und andere wissenschaftliche Expeditionen. BENEDICT, Ein einfaches adiabatisches Calorimeter zur Bestimmung der Energiewerte von Brennstoffen, Nahrungsmitteln und Exkreten. BENEDICT, Der Oxycalorimeter. (Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1929.) Geh. M. 4.—.

BECKER, Röntgenographische Werkstoffprüfung. Sammlung Vieweg, Heft 97. (Friedr. Vieweg & Sohn A.-G., Braunschweig 1929.) Geh. M. 7.—.

EUCKEN, A., Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie. Bd. 20, Heft 3. MECKE, Bandenspektra und ihre Bedeutung für die Chemie. Gebr. Borntträger, Berlin 1929.) Geh. M. 7.60.

EUCKEN, A., Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie. Bd. 20, Heft 2. OSEEN, Die anisotropen Flüssigkeiten. Tatsachen und Theorien. (Gebr. Borntträger, Berlin 1929.) Geh. M. 6.80.

Gerbereichemisches Taschenbuch (Vagda-Kalender). 2. Aufl. Herausgegeben von der Vereinigung akademischer Gerbereichemiker, Darmstadt. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1929.) Geb. M. 7.50.

HAAS, ARTHUR, Atomtheorie. 2. Aufl. (Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1929.) Geh. M. 10.—, geb. M. 11.50.

Handbuch der Experimentalphysik. Bd. IX, 1. WARTENBERG, Hohe und tiefe Temperaturen. LENZ, Gasverflüssigung. KNOBLAUCH-REIHER, Wärmeleiter. WIEN-MÜLLER, Wärmestrahlung. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1929.) Geh. M. 42.60, geb. M. 44.60.

Handbuch der Experimentalphysik. Bd. XIII, 1. SCHWEIDLER, Die Ionenleitung in Gasen. BECKER, Die elektrischen Eigenschaften der Flamme. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1929.) Geh. M. 28.—, geb. M. 29.60.

Handbuch der Experimentalphysik. Bd. 20, 1. KÖNIG, Physiologische Optik. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1929.) Geh. M. 22.—, geb. M. 23.60.

Handbuch der Mineralchemie. Bd. IV, 14, Bogen 71 bis 80. (Theodor Steinkopff, Dresden 1928.) Geh. M. 8.—.

HILDITCH, T. P., Catalytic Progresses in Applied Chemistry. (Covent Garden, London 1929.) £ 16.—.

JANDER-PFUNDT, Die visuelle Leitfähigkeitstitration und ihre praktischen Anwendungen. Herausgegeben von M. MARGOSCHES. (Ferdinand Enke, Stuttgart 1929.) Geh. M. 6.80, geb. M. 8.60.

KAUFMANN, Rhythmische Phänomene der Erdoberfläche. (Friedr. Vieweg & Sohn A.-G., Braunschweig 1929.) Geh. M. 14.—, geb. M. 16.—.

Lange, Otto, Technik der Emulsionen. Mit 66 Textabbildungen. (Julius Springer, Berlin 1929.)

Lorentz, Vorlesungen über theoretische Physik an der Universität Leiden. IV. Relativitätstheorie. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1929.) Geh. M. 12.—, geb. M. 13.80.

Mayer, Chemisches Fachwörterbuch. Bd. I. (Otto Spamer, Leipzig 1929.) Geh. M. 70.—, geb. M. 75.—.

Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie. Bd. 2: Cyclische Verbindungen. Naturstoffe. 5. Teil, 1. Abt. (Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1929.)

Ostwalds Klassiker Nr. 228. Wien, Das Wiensche Verschiebungsgesetz. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1929.) Kart. M. 3.80.

Rawlins und Taylor, Infra-Red Analysis. (The Cambridge University Press, Fetter Lane, London E. C. 4.) £ 10.6.

Reifenberg, Die Entstehung der Mediterran-Roterde (Terra Rossa). Ein Beitrag zur angewandten Kolloidchemie. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1929.) Geh. M. 5.—.

Safety in mines research board paper No. 50. The Deterioration of Colliery winding ropes in service by S. M. Dixon, M. A. Hogan and J. M. Robertson. (Printed and published by His Majesty's Stationery Office, London 1928.)

Valentiner, Physikalische Probleme im Aufbereitungswesen des Bergbaues. Sammlung Vieweg, Heft 92. (Friedr. Vieweg & Sohn A.-G., Braunschweig 1929.) Geh. M. 7.—.

VII. Verhandlungsbericht der Kolloid-Gesellschaft. Gallerten und Gele. Sonderheft der Kolloid-Zeitschrift, Bd. XLVI, Heft 4. (Theodor Steinkopff, Dresden 1928.) Geh. M. 8.—.

Votocek, E. et Heyrowsky, J., Collection des travaux chimiques de tschecoslovaquie. (Regia Societas Scientiarum, Bohemice 1929.)

Zsigmondy, R., Kolloidforschung in Einzeldarstellungen. Bd. VIII. Voigt, Das kolloide Silber. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1929.) Geh. M. 10.—, geb. M. 12.—.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.